

# **DESENVOLVIMENTO DE UM CARVÃO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE ÍONS FERRO EM ÁGUAS NATURAIS**

**VIVIAN STUMPF MADEIRA**

**FEVEREIRO DE 2003**

# **DESENVOLVIMENTO DE UM CARVÃO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE ÍONS FERRO EM ÁGUAS NATURAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

## **Banca Examinadora:**

-----  
Prof. Dra. Regina de F. P. M. Moreira  
(Orientadora)

-----  
Prof. Dr. Humberto Jorge José (Co-orientador)

-----  
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

-----  
Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

**VIVIAN STUMPF MADEIRA**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu namorado, Ariovaldo Dezotti, por sua amizade, compreensão, orientação, companheirismo e sobretudo amor.

À Professora Dra. Regina de F. P. M. Moreira, pela amizade, orientação, compreensão e incentivo em todos os momentos.

Aos meus pais e minhas irmãs, que sempre me apoiaram, incentivaram e orientaram.

Ao Professor Dr. Humberto Jorge José; pela amizade e co-orientação.

À Carbonífera Criciúma S.A., especialmente ao Dr. Alfredo Flávio Gazzolla, pelo incentivo e pelas oportunidades oferecidas.

Aos amigos do LDPT, Ticiane Sauer, Gercino Cesconeto, José Luciano Soares, Rosane Kholer, Angelina Maria de Lima Phillips, Martha Montenegro e Sílvia Gabriela Schrank, pelos anos felizes que passamos juntos.

Aos amigos do LABORE, Renata Jones, Marcos, Jean Koepsel, Andréia Glaudino, Douglas Strassmann e Karine Moretti.

Ao colega de trabalho da Carbonífera Criciúma S.A., Carlos Henrique Schneider, pela ajuda, orientação, apoio e compreensão.

Ao colega de trabalho da Carbonífera Criciúma S.A. Antônio Rabelo Gaspar, pela ajuda, amizade, apoio, incentivo e compreensão.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	16
<b>3.1 Água no planeta</b>	16
<b>3.2 Tratamento de água potável</b>	17
<b>3.3 Presença de íons ferro em águas naturais</b>	19
<b>3.4 Métodos convencionais para a remoção de ferro</b>	22
<i>3.4.1. Aeração e filtração</i>	23
<i>3.4.2 Aeração, sedimentação e filtração</i>	24
<i>3.4.3 Aeração, alcalinização e filtração</i>	24
<i>3.4.4 Coagulação química, sedimentação e filtração</i>	24
<i>3.4.5 Troca Iônica</i>	25
<i>3.4.6 Leitos de contato – zeólita impregnada com óxido de manganês</i>	25
<i>3.4.7 Tratamento com cal</i>	26
<i>3.4.8 Cloração</i>	27
<i>3.4.9 Adsorção, oxidação e precipitação</i>	27
<i>3.4.10 Utilização de produtos químicos complexantes</i>	32
<i>3.4.11 Escolha do processo de tratamento</i>	33
<b>3.5. Poço artesiano</b>	34
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	36
<b>4.1 Métodos</b>	36
<b>4.2 Material</b>	42
<b>4.3 Caracterização Química e Textural</b>	42
<b>4.4 Análise SEM/EDAX</b>	43
<b>4.5. Lixiviação em água</b>	43
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	44
<b>5.1 Testes em escala de bancada</b>	44

<i>5.1.1 Desenvolvimento e seleção do adsorvente</i>	44
<i>5.1.2 Caracterização do carvão CARBOTRAT AP</i>	50
<i>5.1.3 Remoção de íons metálicos com carvão CARBOTRAT AP</i>	53
<i>5.1.4. Remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP</i>	58
<i>5.1.4.1. Remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP em meio oxigenado e em meio desoxigenado</i>	58
<i>5.1.4.2. Remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP, Birm e Controllmaster</i>	64
<i>5.1.4.3. Cinética de remoção de ferro em batelada com carvão CARBOTRAT AP</i>	65
<i>5.1.4.4. Remoção de ferro em leito fixo de carvão CARBOTRAT AP</i>	68
<b>5.2 Testes em escala piloto sem aeração</b>	70
<i>5.2.1 Remoção do ferro presente na água do poço – Primeiro ciclo de Adsorção/Filtração</i>	72
<i>5.2.2 Remoção do ferro presente na água do poço – Segundo ciclo de Adsorção/Filtração</i>	74
<i>5.2.3 Remoção do ferro presente na água do poço – Terceiro ciclo de Adsorção/Filtração</i>	77
<b>5.3 Teste em escala piloto com aeração – Quarto ciclo de Adsorção/Filtração</b>	79
<b>5.4 Teste em larga escala</b>	80
<b>6. CONCLUSÕES</b>	83
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	85
<b>8. ANEXOS</b>	89

## SIMBOLOGIA

$q_t$	Quantidade de íons metálicos removidos no tempo $t$ .	mg/g
$C^M_{\text{inicial}}$	Concentração inicial do íon metálico na fase líquida.	mg/L
$C^M_{\text{tempo}}$	Concentração do íon metálico na fase líquida no tempo $t$ .	mg/L
$W$	Massa de carvão.	g
$V_L$	Volume de solução aquosa.	L
$q_{\text{equilíbrio}}$	Quantidade de íons metálicos removidos no equilíbrio.	mg/g
$q_{\text{máximo}}$	Quantidade máxima de íons metálicos removidos no equilíbrio.	mg/g
$B$	Constante de equilíbrio de Langmuir.	L/g
$C_{\text{equilíbrio}}$	Concentração final do íon metálico na fase líquida no equilíbrio.	mg/L
$t$	Tempo de reação.	min
$v$	Vazão de filtração.	L/min
$k_f$	Coeficiente de transferência de massa no filme ao redor da partícula.	cm/min
$R$	Raio da partícula.	cm
$C_i$	Concentração de íons metálicos dentro da partícula.	mg/L
$\xi_p$	Porosidade da partícula.	-
$D_{\text{ef}}$	Coeficiente de difusão interna.	cm <sup>2</sup> /min

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1– Mecanismo de oxidação de $\text{Fe}^{2+}$ na superfície de carvão ativado (Rönnholm et al., 1999).	30
Esquema 3 - Unidade Piloto I .	38
Esquema 4 - Unidade piloto II.	40
Figura 5 – Filtros de carvão CARBOTRAT AP instalados no município do Ermo / SC	41
Figura 6 - Adsorção de $\text{N}_2$ sobre carvão CARBOTRAT AP a 77K.	51
Figura 7 - Plote DR do carvão CARBOTRAT AP.	52
Figura 8 – Equilíbrio da remoção dos metais $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ com carvão CARBOTRAT AP em batelada.	54
Figura 9 – Equilíbrio da remoção dos metais $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$ e $\text{Cr}^{6+}$ com carvão CARBOTRAT AP.	54
Figura 10 – Equilíbrio da remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP em meio oxigenado e desoxigenado.	59
Figura 11 – Segundo ciclo de remoção de ferro em carvão CARBOTRAT AP saturado.	61
Figura 12 - Microscopia de varredura eletrônica do carvão CARBOTRAT AP antes e após o uso para a remoção de íons ferro em solução aquosa. (a) Virgem; (b) Saturado; (c) Detalhe do carvão saturado.	62
Figura 13 – Remoção de íons ferro em meio oxigenado com carvão CARBOTRAT AP, Birm e Controllmaster.	64
Figura 14 - Cinética de remoção de ferro em carvão CARBOTRAT AP.	67

Figura 15 - Concentração de ferro na água à saída do leito de carvão CARBOTRAT AP.	69
Figura 16 – Água do poço contaminada com ferro após contato com oxigênio.	71
Figura 17 - Concentração de ferro e manganês na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no primeiro teste de adsorção.	72
Figura 18 – Captação de água para a retrolavagem do carvão.	73
Figura 19 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no segundo teste de adsorção.	75
Figura 20 - Variação da concentração de ferro na saída do leito de carvão durante a retrolavagem.	76
Figura 21 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no terceiro teste de adsorção.	77
Figura 22 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão no quarto ciclo de adsorção/filtração - aeração, filtro de areia e filtro de carvão.	79



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Disponibilidade de água por habitante/região.	17
Tabela 2 - Descrição e caracterização das amostras de carvão mineral utilizadas para a seleção do carvão adsorvente.	45
Tabela 3 - Porcentagem relativa de remoção dos contaminantes em água - seleção do carvão adsorvente.	48
Tabela 4 - Caracterização do carvão CARBOTRAT AP.	50
Tabela 5 - Caracterização textural do carvão CARBOTRAT AP.	53
Tabela 6 – PH e parâmetros de equilíbrio obtidos para o ajuste ao modelo teórico de adsorção de Langmuir em carvão CARBOTRAT AP.	55
Tabela 7 – Raio iônico dos íons metálicos	56
Tabela 8 – Concentração dos íons metálicos após a precipitação em água com dureza acima de 200 mg/L.	57
Tabela 9 - Constantes de equilíbrio de Langmuir para a remoção de íons ferro em solução aquosa.	60
Tabela 10 - Análise das diferentes amostras de carvão CARBOTRAT.	63
Tabela 11 - Análises de rotina da ETA de Campos Novos/SC na água do poço de Boa Esperança.	71
Tabela 12 - Resultados referentes à primeira retrolavagem do carvão.	74
Tabela 13- Análises da água bruta e água tratada do poço de Boa Esperança no teste piloto com aeração.	80
Tabela 14 – Análises na água bruta do Ermo / SC.	80

Tabela 15 - Análises na água tratada do Ermo / SC antes da adição dos filtros de carvão.	81
Tabela 16 - Água tratada do ERMO após a adição dos filtros de carvão CARBOTRAT AP.	82

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um novo carvão adsorvente a partir do carvão mineral de Santa Catarina, a ser utilizado para o tratamento de águas naturais. Foram testados vários tipos de carvão mineral, com diferentes quantidades de cinzas, e carvões minerais submetidos a diferentes processos de beneficiamento. Foi desenvolvido um carvão mineral beneficiado que apresentou bons resultados para remoção de íons metálicos em águas, com ênfase na remoção de íons ferro, um problema muito comum encontrado nas águas subterrâneas no Estado de Santa Catarina. Foram realizados testes da sua utilização para a remoção de íons ferro em águas naturais, avaliando-se seu potencial inicialmente em escala de bancada, seguindo-se para a escala piloto, iniciando-se finalmente sua aplicação industrial.

O equilíbrio da remoção de íons ferro foi descrito usando-se o modelo de Langmuir, o qual assume cobertura em monocamada. Na ausência de oxigênio dissolvido,  $\text{Fe}^{2+}$  é adsorvido na superfície do carvão, formando uma monocamada de 1,93 mg/g, enquanto a monocamada de ferro oxidado no sistema aerado é de 2,07 mg/g. A remoção de íons ferro resulta da adsorção de oxigênio seguida pela oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , catalisada pela superfície do carvão. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  precipitam-se sobre o sólido, formando uma cobertura sobre o carvão adsorvente, também capaz de adsorver ferro solúvel.

A cinética de remoção de íons ferro foi modelada utilizando-se o modelo de difusão no filme e poros. Testes em escala piloto, realizados com e sem aeração, mostraram resultados similares àqueles obtidos em escala de bancada. Testes realizados em grande escala mostraram que a retrolavagem é suficiente para recompor a capacidade de remoção de íons ferro do carvão adsorvente.

Após este estudo foi possível disponibilizar no mercado de tratamento de água o carvão CARBOTRAT AP. Atualmente o mesmo é bastante utilizado para a remoção do ferro presente em águas subterrâneas.

## ABSTRACT

In this work, we develop a new adsorbent carbon to be used in the iron removal to drinking water.

Several mineral coals with different ash content and pre-treatments are tested. These adsorbents were tested to remove  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Fe}^{+2}$ .

A adsorbent carbon with point of zero charge near neutral was selected due its high iron removal capacity, and was named CARBOTRAT AP.

Tests in bench scale, pilot and industrial scale were performed to explain the mechanism of iron removal. In the absence of dissolved oxygen,  $\text{Fe}^{+2}$  is adsorbed in the carbon surface, forming a monolayer of 1.93 mg/g, while the monolayer of oxidized iron in the air-equilibrated system was 2.07 mg/g. The iron removal is consequence of the oxygen adsorption followed by the  $\text{Fe}^{+2}$  oxidation, catalyzed by the carbon surface. The ions  $\text{Fe}^{+3}$  precipitates on the solid, forming an iron-oxide coated carbon, that also adsorbs soluble iron.

The kinetics of iron removal was modeled using the film and pore diffusion model.

Tests in pilot scale were carried out with and without pre-aeration. The results showed the same behaviour than bench scale.

A industrial filter was to treat 10 m<sup>3</sup>/h of drinking water. The capacity of the filter can be regenerated through periodicals backwashing.

## 1. INTRODUÇÃO

As tecnologias tradicionais de tratamento de água potável (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas.

Geralmente os íons metálicos solúveis são removidos da água por precipitação. Porém, a remoção dos metais, na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, a qual é obtida através da adição de coagulantes, apresenta algumas desvantagens, entre as quais podemos citar: precipitação ineficiente se os metais estão complexados ou na forma de ânions; a menor concentração do metal alcançada é limitada pelo produto de solubilidade; grande quantidade de lodo é gerada após a decantação; necessidade de uma posterior filtração para remoção dos sólidos suspensos e clarificação da água tratada.

A filtração concomitantemente com a adsorção, com um adsorvente adequado, pode apresentar algumas vantagens, entre as quais podemos citar: remoção de cátions metálicos complexados ou não; redução dos teores de metais a níveis muito inferiores aos alcançados com a coagulação; baixo custo operacional, se não houver a necessidade de regeneração ácida ou alcalina do adsorvente; redução drástica na quantidade de lodo gerado; produção de água filtrada de ótima qualidade.

Os íons ferro e manganês, freqüentemente encontrados em águas subterrâneas, são os materiais mais abundantes da crosta terrestre. Dentre os minérios de ferro mais encontrados, podemos citar: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

O ferro presente nas águas pode estar no estado de oxidação +2 ou +3. O íon ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) é mais solúvel do que o íon férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ).

Portanto, os inconvenientes que o ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao íon ferroso.

O processo mais efetivo para remoção de compostos de ferro e manganês solúveis é a oxidação e posterior filtração. A oxidação pode ser realizada por processo de aeração ou de cloração. A filtração pode ser realizada por um filtro de areia e/ou carvão.

Mais recentemente tem sido demonstrado que o uso de areia coberta por óxidos de ferro (“iron oxide-coated sand” - IOCS) é efetivo na remoção de ferro (Sharma et al., 2000; Sharma et al., 2001) e íons metálicos não complexados, como  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (Benjamin et al., 1996). Neste caso, a remoção do ferro da água envolve a adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície do meio filtrante e a subsequente oxidação na presença de oxigênio dissolvido (Sharma et al., 2001). Porém a grande desvantagem associada ao IOCS é a regeneração com solução ácida ou alcalina dependendo se o leito foi utilizado para a remoção de cátions ou ânions, respectivamente.

Carvão ativado também pode ser utilizado para a remoção de íons ferro da água. Um mecanismo de remoção de ferro foi recentemente proposto por Rönnholm et al. (2001) no qual o carvão ativado atua como catalisador, sendo que a oxidação acontece na superfície do carvão ativado, onde oxigênio está dissociativamente adsorvido. Entretanto, o alto custo do carvão ativado e a necessidade de regeneração inviabilizam a sua utilização na remoção de íons ferro e manganês em água potável.

Um material de baixo custo, que reúna as vantagens do carvão ativado e do IOCS, e não necessite de reagentes químicos para sua regeneração, seria um substituto adequado para os processos atualmente existentes.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é desenvolver um novo carvão adsorvente para ser utilizado no tratamento de água potável, verificando a sua eficiência na remoção de íons ferro, um problema bastante comum em águas subterrâneas.

O uso de carvão mineral para o tratamento de água potável é justificável, pois as reservas totais de carvão no Brasil são da ordem de 22 bilhões de toneladas distribuídas entre os três estados da Região Sul do País. O carvão ainda tem a vantagem de ser utilizado posteriormente como fonte de energia após o processo de tratamento.

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver um carvão mineral adsorvente adequado para o tratamento de águas naturais;
- Caracterizar o carvão desenvolvido;
- Determinar a capacidade de remoção de íons metálicos do carvão;
- Determinar a capacidade de remoção de íons ferro em sistema oxigenado e não oxigenado;
- Determinar a cinética de remoção de íons ferro em águas naturais;
- Realizar testes em escala piloto verificando a utilização do carvão no tratamento de água de poço artesiano;
- Dimensionar e operar uma unidade em escala industrial.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. USO DA ÁGUA

Recurso natural de valor econômico, estratégico e social, essencial à existência e bem-estar do homem e à manutenção dos ecossistemas do planeta, a água é um bem comum a toda a humanidade. Isto significa que todo ser vivo tem direito inerente a obtê-la em um grau de pureza compatível com suas próprias exigências orgânicas.

Durante milênios a água foi considerada como sendo um recurso infinito. A generosidade da natureza fazia crer em inesgotáveis mananciais, abundantes e renováveis. Hoje, o mau uso, aliado à crescente demanda pelo recurso, vem preocupando especialistas e autoridades no assunto pelo evidente decréscimo da disponibilidade de água limpa em todo o planeta. A Tabela 1 apresenta a disponibilidade de água por habitante e região ao longo de 50 anos.

Tabela 1 - Disponibilidade de água; (m<sup>3</sup>/habitante)/região.

REGIÃO	1950	1960	1970	1980	2000
África	20,6	16,5	12,7	9,4	5,1
Ásia	9,6	7,9	6,1	5,1	3,3
América Latina	105,0	80,2	61,7	48,8	28,3
Europa	5,9	5,4	4,9	4,4	4,1
América do Norte	37,2	30,2	25,2	21,3	17,5
TOTAL	178,3	140,2	110,6	89	58,3

Fonte: N.B. Ayibotele. 1992. The world water: assessing the resource

### **3.2. TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL**

Água potável é aquela que não contém germens patogênicos, não possui substâncias químicas tóxicas e é dotada de aspecto físico agradável, sem cor, cheiro ou sabor, cristalina e sem turbidez. As condições de potabilidade são fixadas atualmente pela Portaria 1.469 do Ministério da Saúde - FUNASA.

Nas estações de tratamento de água (ETA's), a água bruta passa por diversos processos, sendo os principais a coagulação, floculação, decantação, filtração, correção do pH, desinfecção e fluoretação.

Na coagulação adiciona-se à água o agente coagulante (sulfato de alumínio ou cloreto férrico) e realiza-se a agitação rápida da solução. Após a mistura rápida, a água segue para os floculadores, que podem ser mecânicos ou hidráulicos (chicanas), onde, sob agitação lenta, as partículas se juntam, formando os flocos (floculação). Após a formação dos flocos, ocorre a decantação (sedimentação) nos decantadores (tanques de decantação). Os flocos, sendo mais pesados que a água, depositam-se no fundo, formando uma camada de lodo que periodicamente é removida através de lavagens ou descargas. Após a decantação, a água passa pelos filtros onde as partículas e microorganismos que não sedimentaram no decantador ficarão retidos no leito filtrante (filtração). A água passa por gravidade pelo leito filtrante e é recolhida em um canal de água filtrada. Periodicamente os filtros são lavados para remoção de partículas retidas no leito filtrante, invertendo-se o fluxo da água.

Durante o tratamento o pH da água sofre alterações. A correção do pH objetiva neutralizar a acidez da água e proteger as tubulações contra a corrosão. Esta correção é realizada normalmente pela adição de cal.

Após a filtração, é realizada a desinfecção pela ação do cloro que elimina os microorganismos remanescentes do tratamento. Mantém-se um teor residual de cloro suficiente para garantir a potabilidade da água em toda a extensão da rede de distribuição.

O conhecimento do efeito de substâncias encontradas na água tem grande importância nos casos de poluição hídrica. Alguns metais, em concentrações baixas, são essenciais para o metabolismo de microorganismos, plantas, animais e do homem. Porém, absorvidos em concentrações maiores, os mesmos elementos podem ter efeitos extremamente nocivos.

As principais doenças relacionadas à ingestão de água contaminada são: cólera; disenteria amebiana; disenteria bacilar; febre tifóide e paratifóide; gastroenterite; giardise; hepatite infecciosa; leptospirose; paralisia infantil e salmonelose (Batalha e Parlatore, 1977).

### 3.3. PRESENÇA DE ÍONS FERRO EM ÁGUAS NATURAIS

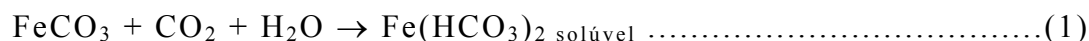
A presença de ferro e manganês em águas naturais é devida às interações da água com o solo, ao passo que metais como o níquel, o zinco, o cromo, o mercúrio o cádmio, o cobre, o estanho, o chumbo, surgem de despejos industriais e atividades agrícolas (Barros, 2001).

O ferro e manganês são constituintes naturais do solo e das rochas. O ferro, um dos elementos mais abundantes, é encontrado com muito mais frequência que o manganês. O ferro se encontra nos minerais de silicatos das rochas ígneas sob a forma de diversos óxidos, tais como a magnetita, a hematita e a limonita. Os minerais sulfurados e carbonatados também são fontes importantes de ferro, tais como a pirita e a siderita. (Di Bernardo, 1992)

O manganês encontra-se em maiores proporções nas rochas metamórficas e sedimentares e os dióxidos de manganês, tais como a manganita e a pirolusita, acumulam-se nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separam por lixiviação. (Benefield, et al. 1982).

O ferro é o elemento central da hemoglobina e sua função é a de transportar e estocar o oxigênio em animais considerados grandes. O transporte é feito através da hemoglobina e mioglobina, onde ocorre a respiração; o oxigênio completa o único ponto de coordenação do Fe(II) da estrutura cíclica. Na alimentação, a tendência é o uso de sais de ferro(II). Porém, na corrente sangüínea o cátion é oxidado a ferro(III) e transportado pela proteína transferrina, que inclui oxigênios fenolatos da tirosina, provocando a cor púrpura. Neste processo o ferro é estocado no corpo como FeO(OH), cuja composição pode ser vista como a mesma do ferrugem.

Nas águas naturais, o ferro é encontrado principalmente sob as formas: bicarbonato ferroso ( $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ), hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). O ferro solúvel está associado a bicarbonatos e cloretos (Di Bernardo, 1992). O bicarbonato e o sulfato encontram-se em solução, produzindo, por dissociação, os íons ferrosos; o hidróxido acha-se em suspensão coloidal. Nos lençóis subterrâneos, o ferro provém dos solos e dos minerais com os quais a água entra em contato; esta ação de dissolução é favorecida pelo dióxido de carbono, tal como se verifica em relação à siderita (carbonato ferroso) que, na água pura, é insolúvel:



Em presença de oxigênio, os íons ferro apresentam-se sob a forma férrica, insolúvel, mesmo quando a concentração de  $\text{CO}_2$  é elevada. De uma maneira geral, a existência de ferro dissolvido pressupõe baixo teor de oxigênio (em pH igual a 7, meio miligrama por litro de  $\text{O}_2$  é suficiente para precipitar os íons ferrosos) e concentração elevada de dióxido de carbono, condições que ocorrem freqüentemente em águas subterrâneas.

Geralmente as águas subterrâneas ferruginosas apresentam-se cristalinas logo após serem captadas. Porém, ao cabo de algum tempo de exposição ao ar (de 10 minutos a algumas horas, sendo este período tanto mais curto quanto mais elevado o pH), elas se tornam a princípio leitosas e em seguida amareladas em virtude de reações de oxidação. Os compostos do manganês não se precipitam tão facilmente em consequência da aeração, sendo necessário que o pH da água seja elevado a 9,5 ou 10 para que surja um precipitado a princípio de aparência leitosa e em seguida de cor castanho-escuro ou quase negra (Di Bernardo, 1992).

Nas águas ricas em matéria orgânica, a exposição ao ar não produz os efeitos acima descritos, supondo alguns autores que isto se deva ao fato de

o ferro estar ligado a moléculas orgânicas. Por outro lado, uma teoria mais recente (Knoche, 1991) e atualmente mais aceita explica que isto ocorre porque certas substâncias orgânicas coloidais, como o ácido húmico, inibem a floculação dos íons de ferro existentes na água. A correção do pH pode provocar a floculação desses íons após aeração.

Alguns estudos (Lessard et al., 2000) demonstraram que a velocidade de oxidação dos sais ferrosos cresce proporcionalmente à concentração de oxigênio e à de íons ferrosos, decrescendo, porém, na razão do quadrado da concentração dos íons de hidrogênio. O hidróxido férrico insolúvel formado pela oxidação dos compostos ferrosos pode apresentar-se como precipitado floculoso ou pode permanecer sob forma coloidal. A carga elétrica das partículas coloidais é positiva na região do pH inferior a 6,5 e negativa na região do pH superior a 8,0.

Sempre que íons ferro se encontrarem na água em concentração superior a 0,3 mg/L ou quando o manganês se apresentar com teor excedente de 0,1 mg/L, apresentam-se os seguintes transtornos aos usuários da água:

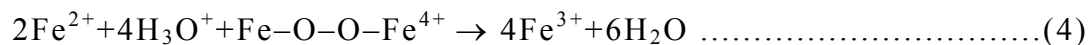
- Manchas na louça sanitária;
- Depósitos em tubulações;
- Influência negativa nas etapas de coagulação e floculação;
- Gosto metálico adstringente;
- Perturbações em processos industriais (lavanderias, curtumes, fábricas de bebida e de papel);
- Desenvolvimento de bactérias dos gêneros *Crenothrix*, *Leptothrix* e outras no interior das canalizações distribuidoras.

No entanto, do ponto de vista sanitário e nas concentrações normalmente encontradas, não são conhecidos efeitos adversos à saúde. (Batalha & Parlatore, 1977).

### 3.4. MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA A REMOÇÃO DE FERRO

A remoção de íons ferro presente em águas naturais é geralmente realizada através da oxidação e posterior filtração.

O mecanismo não catalítico de oxidação de íons ferro acontece através da formação de um complexo intermediário entre o oxigênio molecular dissolvido na água e os íons ferrosos, sendo efetivada a quebra da ligação O-O do complexo formado. A adição de dois íons  $\text{Fe}^{2+}$  ao oxigênio dissolvido leva à formação de um peróxocomplexo que se decompõe rapidamente. A adição sucessiva de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ao oxigênio é a etapa determinante da reação. O mecanismo é resumido no Esquema 1. (Rönnholm et al., 2001).



Esquema 1

O uso de oxidantes como cloro livre, ou ozônio, auxiliam na remoção dos metais. (Di Bernardo, 1992). A oxidação pode ser realizada por processo de aeração, cloração ou com permanganato de potássio. (Knocke, et al. 1987).

No caso do manganês, é necessário um pH superior a 8,0 quando o cloro livre é utilizado, enquanto que com o ozônio há indícios de que, com pH na faixa de 6,5 a 7,5, é possível formar o precipitado  $\text{MnO}_2$ , sem afetar

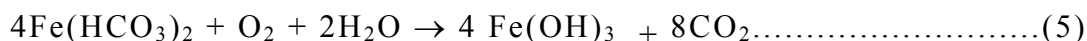
a coagulação com sulfato de alumínio ou cloreto férrico (Di Bernardo, 1992).

O tratamento para remoção de ferro geralmente envolve: oxidação pelo ar, cloro ou ozônio seguida por filtração; precipitação química seguida por filtração, ou, ainda troca iônica. A capacidade da instalação de tratamento, o pH da água e a presença de outros contaminantes determinam o processo mais econômico para cada caso (Liptak, 1974).

#### 3.4.1. *Aeração e filtração*

Este processo é o mais simples e o mais indicado para o tratamento de águas alcalinas (pH de 7,0 a 8,3) que contêm ferro, porém não contêm manganês, e cujo teor de matéria orgânica é baixo.

Pela aeração, o bicarbonato ferroso precipita-se como hidróxido férrico, sendo eliminado na filtração subsequente. A reação envolvida é a seguinte:



A aeração é realizada em aerador de bandejas com leito do coque quando a concentração de CO<sub>2</sub> na água for inferior a 40 mg/L; sendo o teor deste gás mais elevado, é melhor empregar a aeração por meio de exaustão; e, finalmente, quando não se encontrar presente CO<sub>2</sub> livre, poderá ser utilizado um aerador sob pressão ou ar insuflado na canalização que conduz a água ao filtro.

Os filtros empregados usualmente após a aeração das águas ferruginosas são do tipo rápido, de pressão ou abertos, com velocidade de filtração de 90 a 180 m/dia.



#### ***3.4.2. Aeração, sedimentação e filtração***

Este esquema de tratamento deve ser preferido ao anterior sempre que a concentração de ferro na água exceder de 10mg/L, pois, sem o auxílio da sedimentação, a excessiva carga de flocos de hidróxido férrico levada ao filtro ocasionaria sua rápida colmatção, exigindo freqüentes lavagens.

#### ***3.4.3. Aeração, alcalinização e filtração***

É o tratamento recomendado quando a água apresenta baixo pH, condição sob a qual a precipitação dos compostos ferrosos é muito lenta e a dos compostos manganosos não se realiza. Se a concentração de ferro e manganês for elevada, a sedimentação deverá ser também incluída no processo.

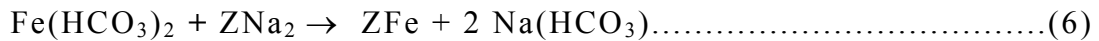
#### ***3.4.4. Coagulação química, sedimentação e filtração***

Existem casos em que a floculação do hidróxido férrico ou dos íons férricos é inibida pela ação de outras substâncias presentes na água. Nestas condições, o tratamento de escolha consiste na coagulação química, empregando-se o sulfato de alumínio ou o sulfato férrico. Se na água bruta existem compostos ferrosos, além do hidróxido férrico coloidal e dos íons Fe, a aeração prévia é necessária. Com esse tratamento pode-se obter efluentes com teores de ferro tão baixos quanto 0,05mg/L; o manganês, porém, não é eliminado senão quando a floculação se realiza a um pH superior a 8,3.

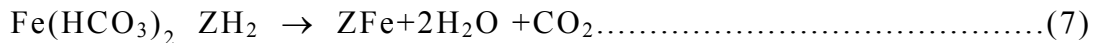
#### 3.4.5. *Troca iônica*

A troca iônica pode ser utilizada para remoção de sais ferrosos através de zeólitos de sódio. Nessa operação, o oxigênio deve ser excluído para prevenir a oxidação de óxido de ferro, que pode formar precipitados e colmatar a coluna de troca iônica.

O ferro e o manganês podem ser removidos simultaneamente com o cálcio e o magnésio das águas duras, em permutadores de cátions, dos tipos de sódio ou de hidrogênio. No caso da zeólita de sódio, a reação é representada conforme a reação abaixo:



Com o permutador de hidrogênio tem-se:



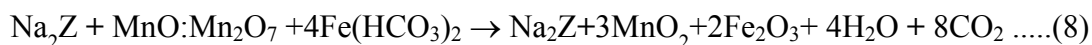
#### 3.4.6. *Leitos de contato – zeólita impregnada com óxido de manganês*

O processo consiste em fazer passar a água em leito de contato constituído de grãos de zeólita de sódio impregnados de óxido de manganês ( $\text{MnO}:\text{Mn}_2\text{O}_7$ ).

O ferro (ou o manganês), em presença de oxigênio dissolvido e sob a ação catalítica da película de manganês que recobre os grãos de zeólita, é convertido em compostos férricos (ou mangânicos) insolúveis que são

retidos no próprio leito de contato, lavado diariamente por inversão de corrente.

A reação envolvida é a seguinte:



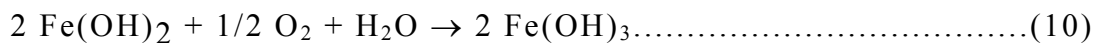
A regeneração do leito é realizada com uma solução de permanganato de potássio uma a duas vezes por semana. O emprego dos leitos de contato é recomendado quando o teor de Fe ou Mn é inferior a 2 mg/L, não sendo a água rica em matéria orgânica.

#### 3.4.7. *Tratamento com cal*

Neste caso, o hidróxido de cálcio reage com o sulfato ferroso de acordo com a equação:



O hidróxido ferroso oxida-se, com precipitação de hidróxido férrico:



Desta forma, o tratamento pela cal é indicado quando o ferro se encontra na água como sulfato ferroso; existindo ao mesmo tempo o bicarbonato ferroso, a aeração preliminar é necessária. Nas reações acima (9 e 10), 1 mg de ferro necessita de 1,32 mg de hidróxido de cálcio e 0,14 mg de oxigênio.

#### 3.4.8. *Cloração*

O cloro e os hipocloritos são agentes oxidantes e podem ser empregados para transformar os compostos ferrosos em compostos férricos insolúveis. Teoricamente necessita-se de 1 mg de cloro para oxidar 1,6 mg de ferro ferroso; na prática, quantidades maiores são necessárias. Porém, a pré-cloração das águas superficiais deve ser evitada; pois caso estejam presentes certos compostos orgânicos, o cloro pode reagir com eles levando a formação de trihalometanos (compostos extremamente cancerígenos).

#### 3.4.9. *Adsorção, oxidação e precipitação de ferro*

Um processo que vem se difundindo amplamente no tratamento de águas contaminadas com ferro, principalmente água subterrânea, consiste numa filtração (leito de contato) onde três etapas consecutivas são responsáveis pela remoção do ferro.

Inicialmente ocorre a adsorção de íons ferro na superfície do sólido; em seguida a oxidação (com o complexos oxigenados da superfície ou oxigênio molecular adsorvido na superfície); e finalmente a precipitação de ferro férrico no leito de contato. Dentre os materiais disponíveis no mercado para tal finalidade, podemos citar:

##### **a) Manganese Greensand**

Manganese greensand é uma areia coberta com óxido de manganês, utilizada na remoção de ferro, manganês e sulfeto de hidrogênio. A remoção ocorre através da adsorção, oxidação e precipitação, pelo contato dos íons solúveis com óxidos de manganês aderidos nos grânulos da areia.

Quando a capacidade de oxidação da manganese greensand está esgotada, o leito é regenerado com solução aquosa de permanganato de

potássio, sendo necessário, aproximadamente, 50 g de  $\text{KMnO}_4$  por  $\text{ft}^3$  de manganese greensand a ser regenerada (Clack Corporation, 2002).

A capacidade de remoção de íons de ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e manganês ( $\text{Mn}^{+2}$ ) é, respectivamente 0,52 mg/g e 0,34 mg/g; já a capacidade de remoção de gás sulfídrico é 0,15 mg/g (Clack Corporation, 2002).

A literatura (<http://www.apswater.com>) cita como principais vantagens da greensand:

- Remoção de íons ferro em ampla faixa de pH (6,2 a 8,8);
- Remoção efetiva de sulfeto de hidrogênio, além da remoção de íons ferro e íons manganês;
- Longo tempo de utilização .

Entretanto, Lessard et al. (2000) demonstraram que o tratamento convencional com manganese greensand para a remoção de íons ferro e manganês de água subterrânea não é muito apropriado para águas com alta concentração de íons ferro e manganês. O preço elevado da greensand (US\$ 69,00 a embalagem com 40 kg) inviabiliza muitas vezes sua utilização.

#### **b) Birm®**

Birm® é um produto comercial à base de dióxido de manganês, utilizado para a remoção de íons ferro e manganês solúvel em águas naturais.

Em geral, em águas subterrâneas, os íons ferro estão presentes na forma de bicarbonato ferroso devido ao excesso de dióxido de carbono dissolvido. Birm® age como um eficiente catalisador na reação entre o oxigênio dissolvido e os íons ferro, acelerando a reação de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e produzindo hidróxido férrico que se precipita sobre o leito (Clack Corporation, 2002). Birm pode ser utilizado também para a remoção

de manganês. Porém, neste caso, o pH da água deve estar compreendido entre 8,0 e 9,0.

Entre as vantagens do Birm, pode-se citar:

- Ausência de produtos químicos para regeneração (somente retrolavagens periódicas);
- Eficiência na remoção de íons ferro muito elevada;
- Longo tempo de vida útil.

As condições de operação para utilização do Birm devem garantir que a água a ser tratada apresente pH na faixa de 6,8 a 9,0; a alcalinidade deve ser maior do que duas vezes a concentração de sulfato mais cloreto; a concentração de oxigênio dissolvido deve ser maior do que 15% da concentração de íons ferro; a expansão do leito de 20 a 40% durante a retrolavagem; concentração de cloro livre menor do que 0,5 ppm e remoção prévia de sulfeto de hidrogênio (Clack Corporation, 2002).

Birm® não é um produto comercialmente disponível no Brasil e o preço de venda nos Estados Unidos é de US\$56/ft<sup>3</sup> (Clack Corporation, 2002).

### **c) Controllmaster®**

Controllmaster® MF 574 é um material à base de zeólitos naturais e sintéticos, processados, esterilizados e ativados a fim de se obter uma alta atividade catalítica para reações de oxidação. A remoção de íons ferro e/ou manganês dá-se através do processo de oxidação e/ou adsorção. Sendo um produto fabricado no Brasil, apresenta como vantagens o baixo custo de implantação, não necessitando da utilização de regenerantes (KMnO<sub>4</sub>).

Seu tempo de vida útil é estimado em até 6 anos. Para garantir-se alta eficiência, a água a ser tratada com Controllmaster® MF 574 deve ter seu pH ajustado para maior do que 6,5.

#### d) Carvão Ativado

A reação de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre carvão ativado foi estudada por Rönholm et al (1999; 2001). Partiu-se da suposição que a oxidação acontece sobre a superfície do carvão ativado, onde oxigênio é dissociativamente adsorvido. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  doam um elétron para o oxigênio adsorvido, que reage com um íon  $\text{H}^+$ , formando uma hidroxila superficial e liberando água. Duas hidroxilas superficiais formam uma molécula de água, deixando um oxigênio e um sítio desocupado na superfície do carvão ativado. O mecanismo é sumarizado na Figura 1.

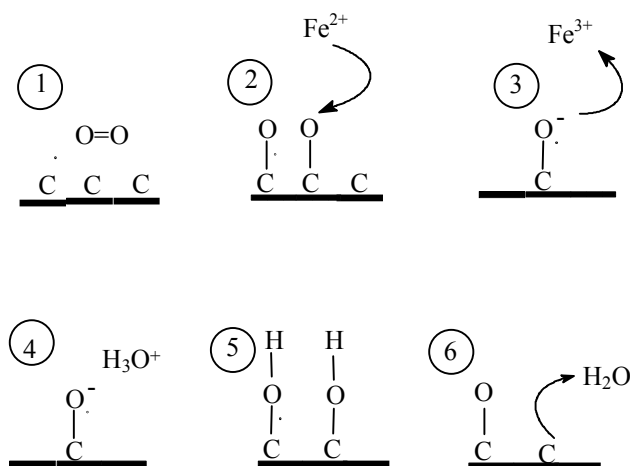
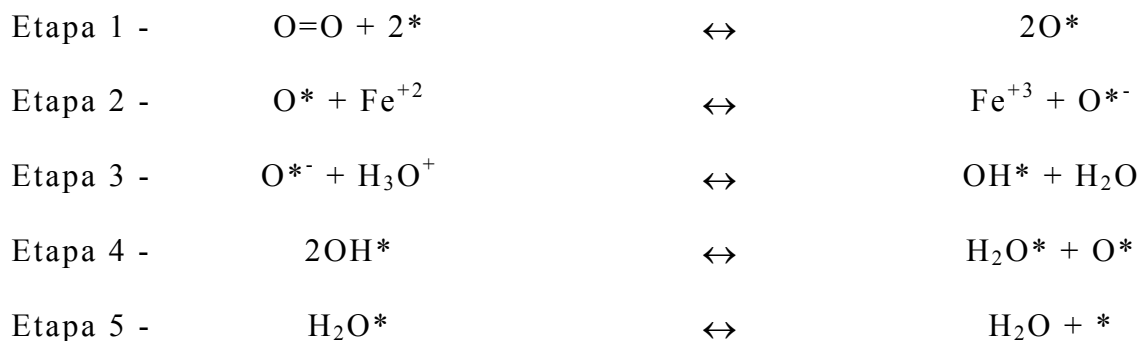


Figura 1– Mecanismo de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície de carvão ativado (Rönholm et al., 1999).

O Esquema abaixo descreve as reações estequiométricas que acontecem durante a oxidação catalítica de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre carvão ativado.



Esquema 2 - Reações estequiométricas da oxidação catalítica de  $Fe^{2+}$  sobre carvão ativado.

Rönholm et al. (1999, 2001) assumem que a etapa II é determinante da velocidade da reação e que as etapas I, III e IV são rápidas e estão em equilíbrio.

#### e) **Iron-Oxide-Coated-Sand - IOCS**

Sais de ferro são comumente adicionados como coagulante em processos convencionais de tratamento de águas. Em soluções neutras a ligeiramente alcalinas, formam-se precipitados de ferro, genericamente chamados de óxidos de ferro, que são bons adsorventes para muitos íons metálicos (Benjamin et al., 1996). Como os processos de adsorção são mais efetivos quando grandes quantidades de adsorvente estão presentes, aumentando a quantidade de coagulante, a eficiência do processo aumenta na maioria dos casos. Entretanto, os precipitados de óxido de ferro são difíceis de serem secos e portanto um grande volume de lodo é produzido, o que acarreta em custo elevado para disposição.

Apesar da alta afinidade de óxidos de ferro por íons metálicos, estes não são utilizados devido às suas propriedades físicas (material floculante com condutividade hidráulica extremamente baixa, amorfo e hidratado)



(Benjamin et al., 1996). Recentemente, alguns trabalhos têm sido realizados para transpor esses obstáculos.

Gao e Sengupta (1995) usaram um adsorvente granular contendo óxidos de ferro e minerais levemente alcalinos para adsorver vários íons metálicos. Os íons metálicos são adsorvidos nos óxidos de ferro, enquanto os minerais alcalinos dissolvem-se rapidamente para manter o pH próximo à superfície em valores que favoreçam a adsorção, mesmo que o pH da solução seja ácido.

Edwards & Benjamim (1989) desenvolveram uma técnica para aplicar deposição de óxidos de ferro sobre areia, formando grânulos estáveis quando expostos às condições de abrasão freqüentemente encontrada em filtros durante a retrolavagem e bastante resistentes a ácidos. Essa camada depositada poderia adsorver íons metálicos complexados com amônia em soluções sintéticas e poderiam filtrar materiais particulados mais eficientemente do que a areia comum.

A areia com deposição de óxido de ferro (iron oxide coated sand) tem sido objeto de pesquisa de vários autores. O método de preparação da areia tem sido estudado, de modo a permitir a fixação da cobertura de óxido de ferro hidratado.

A cobertura é feita submetendo uma solução aquosa, (pH alcalino), contendo ferro férrico ao contato com areia lavada e selecionada (dp entre 0,67-0,99 mm). A solução é aquecida até a completa evaporação da água e fixação do óxido de ferro na areia. A eficiência do material adsorvente obtido depende de alguns fatores, tais como: pH, concentração de ferro na solução, reagente utilizado ( $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), temperatura, etc. Porém, independente da metodologia utilizada, a cobertura com óxido de ferro aumenta a área superficial específica da areia, aumenta o ponto de carga zero e aumenta, drasticamente, a capacidade de remoção de íons metálicos em solução.

A desvantagem da utilização do IOCS está na regeneração do leito, uma vez que esta deve ser realizada com solução ácida ou alcalina, elevando com isso o custo operacional.

#### 3.4.10. *Utilização de produtos químicos complexantes*

A outra maneira de se conseguir água com qualidade para consumo é a complexação. Produtos químicos complexantes são adicionados na saída do poço, quando íons ferro e/ou manganês da água ainda não oxidaram e esta ainda conserva a sua aparência límpida e cristalina. A solução complexante, injetada através de um sistema dosador, é capaz de rapidamente capturar íons Fe e Mn solúveis e encerrá-los em uma macromolécula extremamente estável, que nem uma cloração vigorosa será capaz de quebrar. Desta forma, ferro e manganês permanecerão solúveis e a água com os parâmetros de cor, turbidez, odor e gosto normais.

Bose et al. (2002) publicaram recentemente um trabalho comparando um agente complexante, derivado de xantato, com três adsorventes (carvão funcionalizado, IOCS, e o biosorvente *G. lucidum*) e os resultados indicaram que o agente complexante produziu melhores resultados para a remoção de cobre e zinco. Porém, este complexante não pode ser utilizado em águas potáveis, pois é tóxico aos seres humanos.

#### 3.4.11. *Escolha do processo de tratamento*

As indicações fornecidas nos parágrafos anteriores servem como primeira orientação na escolha do processo de tratamento a se adotar em um caso particular sob estudo, entretanto, a recomendação encontrada na literatura, (Richter et al., 1991), é a de que não se deve projetar em definitivo uma instalação de deferrização ou demanganização sem que antes se realizem experiências, em laboratório ou em unidades - piloto, mediante as quais se comprovem a eficiência e a vantagem dos processos preliminarmente selecionados.

### 3.5. POÇO ARTESIANO

Um poço artesiano é uma obra de engenharia que se destina à captação de água em grande profundidade, o qual tecnicamente também é chamado de **Poço Tubular Profundo**. A palavra **Artesiano** tem sua origem na França, Artois ou Artesia, que significa fenômeno que a água do poço jorra ou eleva por si, para manter o equilíbrio do lençol subterrâneo. A palavra **Semi-Artesiano** é um termo popular usado para poço profundo em que a água não jorra, necessitando de ser bombeada para obtenção de um determinado volume de água.

A qualidade da água de um poço artesiano nem sempre é adequada para o consumo humano; a presença de coliformes totais ou fecais e íons solúveis de ferro e manganês, é comumente detectada em águas subterrâneas.

Os sistemas de disposição "in situ" - tipos de instalações sanitárias que dispõem os esgotos domésticos no próprio local de sua produção - face ao baixo custo em relação aos sistemas de esgoto convencionais, constituem uma alternativa adequada para a solução dos problemas de saneamento básico, no que tange às pequenas comunidades. Porém, quando mal implantados e operados, acabam por contaminar as águas subterrâneas por elementos físicos, químicos e microrganismos patogênicos.

Os sistemas de disposição "in situ", principalmente as **fossas secas e negras**, são muito utilizados na periferia das cidades brasileiras, onde a rede de esgoto está incompleta ou não existe. Estes sistemas são considerados como uma das mais importantes fontes pontuais de contaminação das águas subterrâneas.

O ferro e manganês também são problemas comuns encontrados em águas subterrâneas. Muitos poços estão relegados ao abandono ou o uso de

sua água é um verdadeiro tormento para os consumidores por causa do elevado teor de ferro que contém. Atualmente, muitas regiões do Brasil convivem com excesso de metais solúveis nas águas subterrâneas.

Um pouco menos freqüente, mas também encontrado em águas subterrâneas, o fluoreto também limita a utilização direta da água do poço. A origem deste íon esta associada a zonas fraturadas onde ocorrem veios de fluorita. O teor máximo permitido na água é de 1,5 mg/l (Portaria 1.469 FUNASA). Acima deste valor ocorre o risco de produção de fluorose e desgaste dos dentes.

A utilização das águas subterrâneas, tanto para o abastecimento público quanto para uso industrial ou para a irrigação agrícola tem sido amplamente disseminada na atualidade. Um dos fatores mais importantes na utilização de água subterrânea para abastecimento público é o seu baixo custo de captação, o qual representa menos de 50% do equivalente em água superficial, pois dispensa a construção de obras como barragens, adutoras de recalque e estações de tratamento.

A água subterrânea é acessível no meio urbano e rural, tornando-se disponível com grande rapidez no próprio local onde são geradas as demandas sem causar restrição às demais formas de ocupação do terreno, como acontece no caso das barragens. Enquanto o prazo de construção de um poço é de poucas semanas, demoram-se meses e até anos para a construção de obras destinadas a captação e tratamento de águas superficiais de um rio ou lago. Além disso, a construção de poços pode ser melhor ajustada ao aumento da demanda de água, possibilitando um parcelamento dos investimentos.

No caso da captação de águas superficiais o dimensionamento do projeto exige um investimento antecipado, já que as instalações a serem construídas deverão levar em conta o crescimento da demanda futura, evitando que haja colapso de fornecimento em breve, tornando a obra defasada.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Métodos

A parte experimental deste trabalho foi realizada em diferentes etapas: testes em escala de bancada; testes em escala piloto; e implantação e operação de uma unidade em larga escala.

#### *a) Etapa 1 – Testes em escala de bancada*

O equilíbrio da remoção de íons metálicos em solução aquosa foi determinado pelo método estático. As soluções sintéticas, preparadas com reagentes Merck, PA e água destilada, tiveram concentrações que variaram de 5,0 á 50,0 mg/L. 100 ml da solução foram submetidos ao contato com 1,0 g do sólido adsorvente e mantidos sob agitação constante, 50 rpm, por 24 horas. Após isto, a concentração remanescente do íon metálico na solução foi determinada através de métodos padronizados (AWWA, 2000), utilizando-se kits de reagentes da Merck, em um espectrofotômetro Genesys 10 UV – visível. Frascos-controle eram submetidos às mesmas condições, contendo somente a solução aquosa inicial.

A quantidade do íon metálico removido da solução aquosa foi calculada pelo balanço de massa descrito na Equação 11.

$$q_{tempo} = \frac{(C^M_{inicial} - C^M_{tempo}) * V}{W} \dots\dots\dots(11)$$

Onde V é o volume da solução, W é a massa do sólido adsorvente, e  $C^M_{inicial}$  e  $C^M_{tempo}$  são as concentrações inicial e final de íons metálicos em solução.

Os testes de remoção de ferro em solução aquosa foram realizados sob duas condições diferentes: soluções aquosas equilibradas com ar e sob condições inertes, no qual N<sub>2</sub> (White Martins, 99.99% pureza) era borbulhado na solução aquosa para impedir a oxidação de Fe<sup>2+</sup>. O ferro total e Fe<sup>2+</sup> presente na solução, antes e após a remoção, foi determinado pelo método 1,10 fenantrolina (AWWA, 2000), utilizando-se kits de reagentes da Merck.

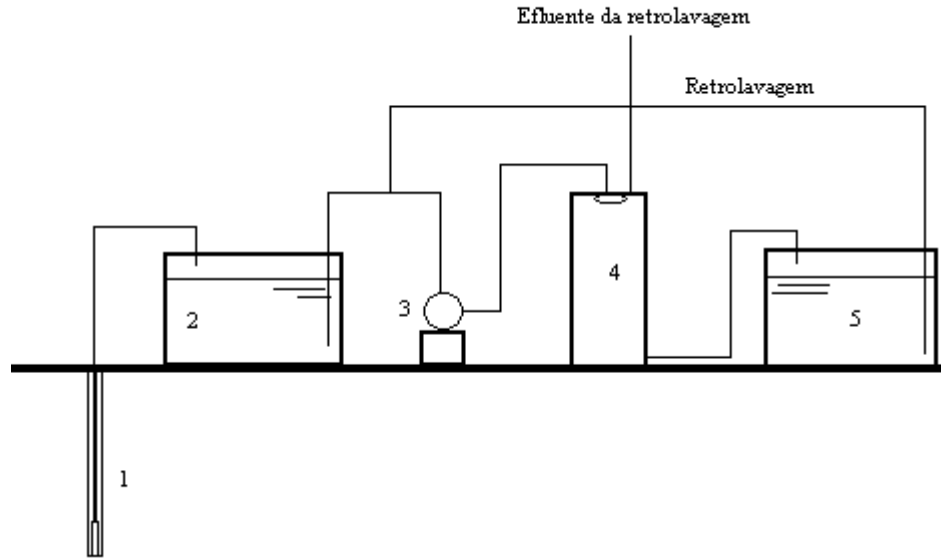
A cinética da remoção de ferro total foi realizada através do contato de um grama de sólido com 100 ml de solução aquosa, contendo o íon metálico cuja concentração era conhecida. Amostras de solução foram coletadas em intervalos de tempo regulares, e a concentração de íons ferro remanescente era determinada.

No teste em leito fixo, uma determinada massa do sólido foi introduzida em uma coluna de vidro de 3 cm de diâmetro e uma solução sintética percolou pelo leito até a saturação deste. A concentração dos metais foi analisada na saída do leito.

### ***b) Etapa 2 – Testes em escala piloto***

Uma planta piloto, com capacidade para tratar 1 m<sup>3</sup>/h de água subterrânea, foi instalada no município de Campos Novos, Meio Oeste de Santa Catarina. A planta era, inicialmente, constituída por um único filtro contendo o carvão CARBOTRAT AP (Esquema 3) e, posteriormente, foi incrementada por um aerador tipo cascata e um filtro de areia (Esquema 4), conforme recomendado por Boyd e Watten (1989).

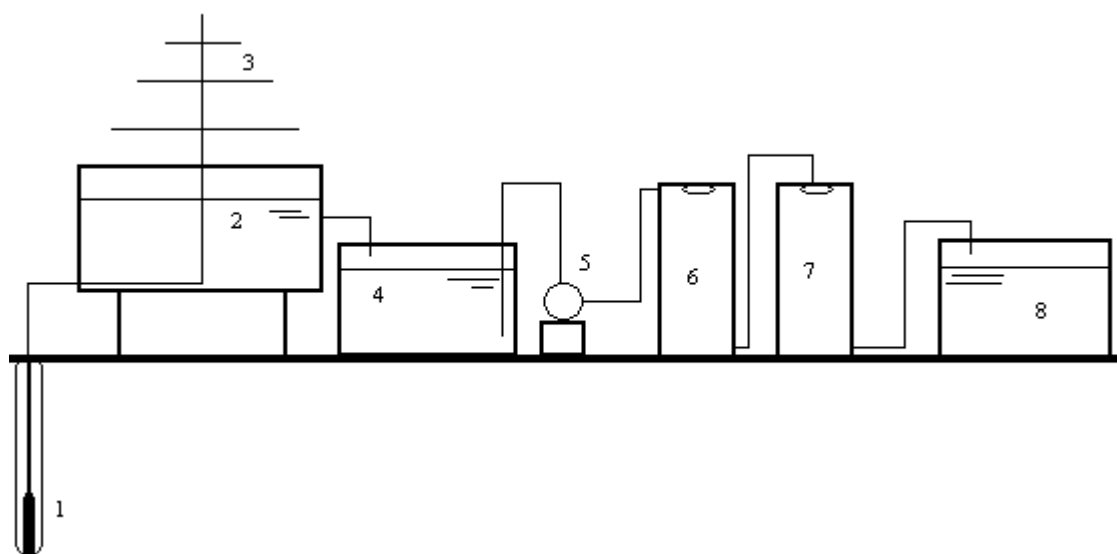
A Unidade Piloto I, instalada no Serviço Autônomo e Municipal de Águas e Esgoto, (SAMA E), foi montada entre os dias 16 e 17 de agosto de 2001. A mesma unidade foi instalada na Vila de Boa Esperança, situada a 50 km da cidade de Campos Novos.



Esquema 3 - Unidade Piloto I .

Legenda – Esquema 3	
1	Poço artesiano.
2	Caixa d'água de 500 L para armazenagem da água do poço.
3	Bomba autoescorvante com motor de 1 cv.
4	Filtro de piscina preenchido com o carvão CARBOTRAT AP.
5	Caixa d'água de 500 L para armazenagem da água filtrada.

Na primeira fase dos testes em escala piloto, a água subterrânea era bombeada a uma vazão de 150 L/h, (controlada por meio de registros), e filtrada diretamente pelo carvão CARBOTRAT AP. Na segunda fase, Unidade Piloto II, a mesma vazão de água subterrânea foi aerada, por um aerador em cascata, construído em madeira, filtrada por um filtro de piscina preenchido com 35 kg de areia, e filtrada pelo filtro de carvão preenchido com 25 kg de carvão CARBOTRAT AP.



Esquema 4 - Unidade piloto II.

Legenda – Esquema 4	
1	Poço artesiano.
2	Caixa d'água de 500 L para armazenagem da água do poço após aeração.
3	Aeração em cascata.
4	Caixa d'água de 500 L para armazenagem da água antes da filtração.
5	Bomba autoescorvante com motor de 1 cv.
6	Filtro de piscina preenchido com o areia.
7	Filtro de piscina preenchido com carvão CARBOTRAT AP.
8	Caixa d'água de 500 L para armazenagem da água filtrada.



### ***c) Etapa 3 – Testes em escala industrial***

Foram realizados testes preliminares de bancada com a água tratada do município do Ermo situado no sul do Estado de Santa Catarina. A partir destes testes, foram projetados dois filtros de carvão CARBOTRAT AP a serem instalados após o filtro de areia em operação no local (Figura 5).

O projeto dos filtros foi realizado conforme recomendação de Othman. et al (2000). Os filtros, construídos em aço inoxidável, foram instalados em 09 de Julho de 2002. Após a instalação foi realizado o treinamento do operador da ETA com relação à operação / retrolavagem dos filtros e a qualidade da água tratada foi monitorada por 30 dias.





Figura 5 – Filtros de carvão CARBOTRAT AP instalados no município do Ermo / SC.

#### 4.2. Materiais

As amostras de carvão mineral, fornecidas e nomeadas pela Carbonífera Criciúma S.A., foram lavadas com água destilada, para remoção de pequenas partículas aderidas na superfície do sólido, secas a 103 °C e conservadas em frascos hermeticamente fechados aguardando a sua utilização. As mesmas foram fornecidas na forma granulada com diâmetro de partícula variando de 0,7 a 2,0 mm.

As amostras que sofreram oxidação, (CBBR1A Oxidado e CBBF2A Oxidado), foram submetidas ao contato com o ar à temperatura de 200 °C por 1 hora.

A amostra ativada com ácido, (CBBF2A Ativado com ácido), foi submetida ao contato com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% PA) por 1 hora e carbonizada a  $800^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

O carvão CMG2A sofreu um processo de beneficiamento modificado (Carbonífera Criciúma, 2003) e o produto obtido foi denominado CARBOTRAT AP. A unidade de acabamento e embalagem é mostrada no Anexo 8.4.

#### **4.3. Caracterização**

A caracterização dos carvões minerais foi realizada segundo as Normas NBR 12073, NBR 14234, MB 3413 e MB 15 da Associação Brasileira de Normas técnicas - ABNT.

A caracterização textural foi realizada num adsorptômetro Autosorb 1 (Quantachrome). O ponto de carga zero foi determinado conforme sugerido por Streat & Rangel-Mendez (2002).

A caracterização química superficial foi realizada através do Método de Boehm, pela titulação de grupos funcionais ácidos com soluções padronizadas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaOH}$  (Shim et al., 2001).

#### **4.4. Análise MEV/EDAX**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada usando um equipamento SEM/EDAX, (Philips XL-30 Scanning Electronic Microscope/Energy dispersive X-rays). As técnicas de análise elementar e mapeamento foram utilizadas para analisar a composição elementar das amostras sólidas. A energia de varredura para análise EDAX estava no intervalo de 0 a 10.23 keV em intervalo de tempo de 100 s.

#### **4.5. Lixiviação em águas**

Os carvões minerais utilizados neste trabalho (1,0 g) foram colocados em contato com 100 mL de água milli-Q durante 24 horas, sob agitação e temperatura constantes (25°C). Após esse período de tempo, o líquido sobrenadante foi analisado por ICP (ICP-MS Perkin Elmer ELAN 6000), para avaliação da lixiviação de compostos orgânicos ou inorgânicos pelo contato com a água.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. TESTE EM ESCALA DE BANCADA**

#### ***5.1.1. Desenvolvimento e seleção do carvão adsorvente***

O objetivo deste trabalho era desenvolver um carvão adsorvente a partir do carvão mineral para ser utilizado no tratamento de águas naturais. Para isso, foram testados vários tipos de carvão mineral do sul do Estado de Santa Catarina, os quais foram submetidos a processos de modificação de estrutura química e física.

Dentre os métodos de preparação de carvões adsorventes, a oxidação à baixa temperatura, a ativação química (com ácido fosfórico,  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ ), e a ativação física (vapor de água ou  $\text{CO}_2$ ) têm sido propostos na literatura. A oxidação de carvões ao ar, sob oxigênio ou ozônio resulta no aumento da quantidade de grupos oxigenados superficiais, aos quais são atribuídas muitas vezes as capacidades de adsorção de compostos orgânicos ou inorgânicos (Mul et al., 1998).

A ativação química é realizada pelo contato do carvão com ácido fosfórico seguido da pirólise à temperaturas na faixa de 400 a 800°C. Este tratamento resulta em carvões hidrofílicos e altamente porosos (Teng & Lin, 1998).

O tratamento de carvões com  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HNO}_3$  é realizado pelo contato do carvão com ácido ou álcali e resulta na modificação da química superficial do carvão e aumento na capacidade de troca iônica sem alteração significativa de sua estrutura física (Shim et al., 2001).

A caracterização dos carvões minerais utilizados neste trabalho esta apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição e caracterização das amostras de carvão mineral utilizadas na seleção do adsorvente.

AMOSTRA	ANÁLISE		VALOR
CBR1A	Análise imediata	Cinzas, %	47,0
		Matéria Volátil, %	24,0
		Carbono Fixo, %	29,0
	Área superficial específica	Adsorção CO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	92,0
	Ponto de carga zero	pH em água	3,0-4,0
CBBR1A Oxidado	Análise imediata	Cinzas, %	41,0
		Matéria Volátil, %	9,0
		Carbono Fixo, %	50,0
	Área superficial específica	Adsorção CO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	127,0
	Ponto de carga zero	Ph em água	3,0-4,0
CBBF1A	Análise imediata	Cinzas, %	29,0
		Matéria Volátil, %	20,0
		Carbono Fixo, %	51,0
	Área superficial específica	Adsorção CO <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	210,0
	Ponto de carga zero	pH em água	3,0-4,0
CBBF2A	Análise imediata	Cinzas, %	18,0
		Matéria Volátil, %	30,0
		Carbono Fixo, %	52,0
	Área superficial específica	Adsorção N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	1,31
	Ponto de carga zero	pH em água	6,0-7,0

CBBF2A Oxidado	Análise imediata	Cinzas, %	18,0
		Matéria Volátil, %	38,0
		Carbono Fixo, %	44,0
	Área superficial específica	Adsorção N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	1,47
	Ponto de carga zero	pH em água	6,0-7,0
CBBF2A Ativado com ácido	Análise imediata	Cinzas, %	35,0
		Matéria Volátil, %	26,0
		Carbono Fixo, %	39,0
	Área superficial específica	Adsorção N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	4,50
	Ponto de carga zero	pH em água	2,0-3,0
CMG2A	Análise imediata	Cinzas, %	42,0
		Matéria Volátil, %	23,0
		Carbono Fixo, %	35,0
	Área superficial específica	Adsorção N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	1,17
	Ponto de carga zero	pH em água	6,5-7,5
Carvão ativado comercial	Análise imediata	Cinzas, %	9,0
		Matéria Volátil, %	-
		Carbono Fixo, %	-
	Área superficial específica	Adsorção N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g	1.228,1
	Ponto de carga zero	pH em água	9,5-10,0

A partir desses carvões foram realizados testes de modificação da estrutura química e textural, através de oxidação ao ar, ativação com ácido fosfórico e tratamento químico (Carbonífera Criciúma S.A, 2003). As características dos carvões resultantes desses processos de ativação são também mostradas na Tabela 2.

A ativação dos carvões com vapor de água ou CO<sub>2</sub> também foi realizada. A ativação do carvão CMG2A com CO<sub>2</sub> produziu um carvão com baixa capacidade de remoção de íons metálicos em solução aquosa e

portanto os resultados não serão aqui mostrados. A ativação do CMG2A com vapor de água resultou num carvão com boa capacidade de adsorção mas baixa resistência mecânica, necessitando de um processo posterior de peletização para ser utilizado em filtros para água potável.

Os critérios utilizados para selecionar o carvão adsorvente com maior potencial de utilização para o tratamento de água potável foram:

- Custo final do carvão após o tratamento realizado;
- Liberação de metais em águas - Teste de lixiviação;
- Porcentagem relativa, em relação a um carvão ativado comercial, obtida para a remoção dos contaminantes testados.

A porcentagem relativa de contaminantes foi definida como:

$$PR = 100 * (q_{\max \text{ amostra}} / q_{\max \cdot \text{carvão ativado comercial}}) \dots \dots \dots (12)$$

Para avaliação da porcentagem relativa de remoção de contaminantes, foram realizados testes de adsorção em batelada, ajustando os dados experimentais obtidos ao modelo teórico da adsorção de Langmuir (Eq.13).

$$q_{\text{equilíbrio}} = \frac{q_{\text{máximo}} * b * C_{\text{equilíbrio}}}{1 + B * C_{\text{equilíbrio}}} \dots \dots \dots (13)$$

Onde  $q_{\text{equilíbrio}}$  é a concentração do soluto no sólido (mg/g),  $C_{\text{equilíbrio}}$  é a concentração total do soluto em solução aquosa (mg/L),  $q_{\text{máximo}}$  é a cobertura da monocamada na superfície do sólido (mg/g), e  $b$  é a constante de equilíbrio de adsorção (L/g).

A Tabela 3 indica os percentuais relativos (PR) de remoção de cada contaminante estudado.



Tabela 3 - Porcentagem relativa de remoção dos contaminantes em água

AMOSTRA	CONTAMINANTE	PR, %	LIXIVIAÇÃO EM ÁGUA	RECOMENDAÇÃO
CBR1A	Azul de metileno	91,0	Libera íons	Carvão não competitivo devido teste de lixiviação.
	Fenol	117,0	ferro, manganês,	
	Cr VI	475,0	sulfato, cálcio e magnésio; Reduz muito o pH da água.	
CBBR1A Oxidado	Ferro	0,09	Libera sulfato, cálcio e magnésio.	Carvão não competitivo devido pH em água.
	Manganês	30,0		
	Cromo VI	606,0		
	Cobre	111,0	Reduz muito o	
	Zinco	82,0	pH da água.	
	Azul de metileno	52,0		
CBBF1A	Fenol	56,0	Libera sulfato, cálcio e magnésio. Reduz o pH da água.	Carvão muito inferior.
	Cobre	0,08		
	Cromo VI	0,20		
	Chumbo	5,0		
CBBF2A	Fenol	0,0	Libera Cálcio e magnésio	Carvão inferior.
	Cobre	15,0		
	Cromo VI	21,0		
	Chumbo	9,0		
CBBF2A Oxidado	Cobre	43,0	Libera Cálcio e magnésio	Carvão inferior.
	Cromo VI	30,0		
	Chumbo	19,0		

CBBF2A Ativado com ácido	Cobre	400,0	Reduz o pH da água.	Carvão competitivo, porém elevado custo de ativação e apresenta baixo pH em água.
	Cromo VI	72,0		
	Chumbo	71,0		
CMG2A	Cobre	109,0	Libera Cálcio e Magnésio	Carvão competitivo
	Cromo VI	67,0		
	Chumbo	23,0		

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, o carvão CMG2A foi selecionado, ressaltando que para sua utilização como adsorvente no tratamento de água potável seria implementada uma modificação no processo de beneficiamento (Carbonífera Criciúma, 2003), após a qual este carvão passou a ser designado como CARBOTRAT AP.

### ***5.1.2. Caracterização do carvão CARBOTRAT AP***

A caracterização do carvão CARBOTRAT AP foi realizada segundo as Normas NBR 14234 e MB 3413 da ABNT. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização física e química do carvão CARBOTRAT AP.

<b>ANÁLISE</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>VALOR</b>	<b>PROCEDIMENTO</b>
Solubilidade em HCl	% em massa	1,46	NBR 14234
Solubilidade em NaOH	% em massa	0,27	NBR 14234
Massa específica real	g/cm <sup>3</sup>	1,49	NBR 14234
Umidade	% em massa	1,80	NBR 14234
Tamanho efetivo	mm	0,55	NBR 14234
Coeficiente de uniformidade	-	1,67	NBR 14234
Massa específica aparente	g/cm <sup>3</sup>	0,96	MB – 3413
<b><i>Caracterização da química superficial - Número de grupos funcionais ácidos</i></b>			
Lactonas	meq-g/g	--	Bhabendra et al., 1999
Enol, Fenol e Carbonila	meq-g/g	21	Bhabendra et al., 1999
Ácidos Carboxílicos	meq-g/g	2513	Bhabendra et al., 1999

A caracterização textural do carvão CARBOTRAT AP foi determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio à baixa temperatura (Figura 6).

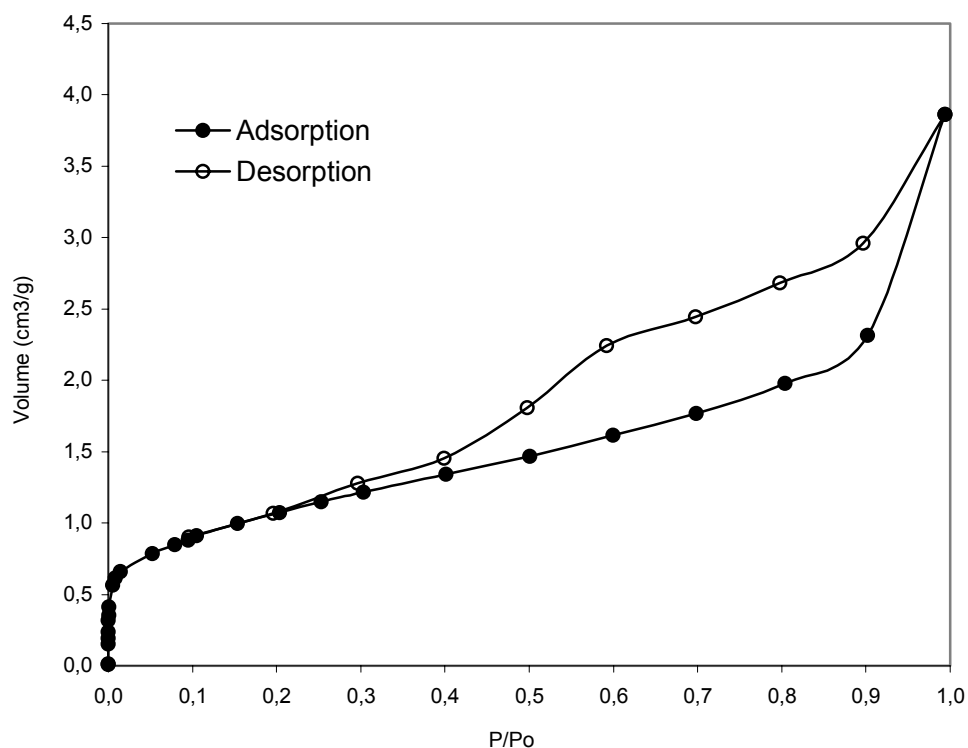


Figura 6 - Adsorção de N<sub>2</sub> sobre carvão CARBOTRAT AP a 77K.

Embora o volume de nitrogênio adsorvido a 77K seja pequeno, a forma da isoterma é típica de sólidos mesoporosos, que frequentemente mostram o fechamento da histerese em intervalo de pressão relativa (P/Po) próximo a 0,4. A histerese ocorre porque o mecanismo de adsorção em mesoporos é diferente daquele da dessorção. A forma da histerese apresentada para o carvão CARBOTRAT AP é característica de sólidos que apresentam poros do tipo-fenda (Marsh, 1994). O pequeno volume de N<sub>2</sub> adsorvido é consequência de uma pequena área superficial específica.

A análise de microporos foi feita utilizando a equação de Dubinin-Radushkevich (DR) (Marsh, 1994) (Figura 7). O volume de microporos calculado a partir da equação DR é muito baixo ( $V_{\text{microporos}} = 2,53 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) em comparação com outros carvões ativados (Marsh, 1994).

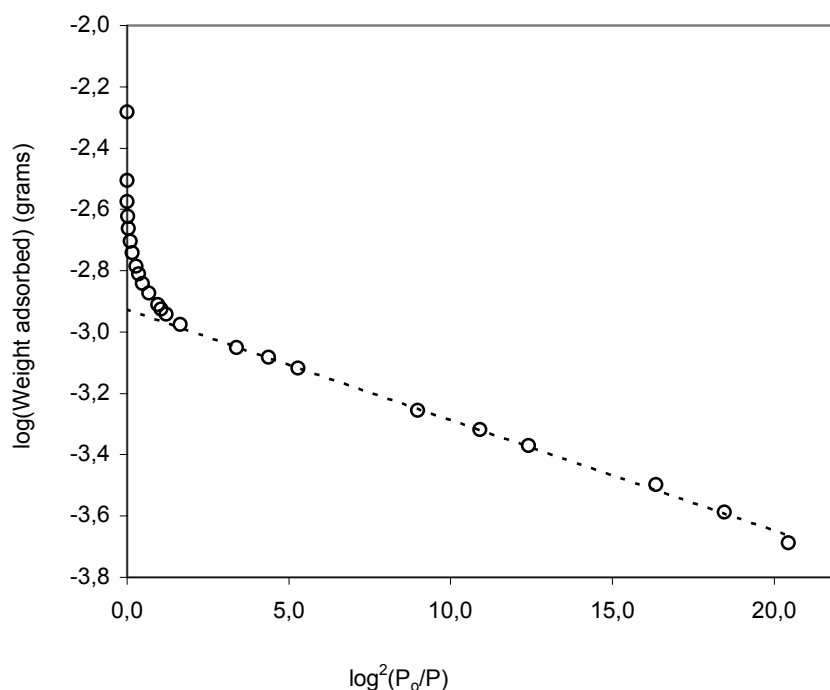


Figura 7 - Plote DR do carvão CARBOTRAT AP.

O plote DR é típico de um carvão com distribuição larga de mesoporos e apresenta um comportamento com  $n=2$ , segundo a equação de Dubinin-Raduschkevich (Eq. 14) (Marsh, 1994), sem apresentar o desvio devido à difusão ativada ( $n<1$ ) que é frequentemente observada em carvões ativados que possuem área superficial elevada.

$$W = W_o \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln(P_o / P)}{E} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (14)$$

Onde  $W$  é o volume a de gás adsorvido à temperatura  $T$  e à pressão relativa  $P/P_0$ , e  $W_0$  é o volume de microporos.

A Tabela 5 apresenta os dados resumidos da caracterização textural do carvão CARBOTRAT AP, obtidos pela adsorção de  $N_2$  a 77 K.

Tabela 5 - Caracterização textural do carvão CARBOTRAT AP.

Análise		Unidade	Valor
Ponto de carga zero		-	6,70
Área BET		$m^2/g$	3,80
Área microporos		$m^2/g$	7,14
Volume de microporos		$cm^3/g$	$2,54 \times 10^{-3}$
Largura microporos (DR),		A	8,44
Diâmetro médio dos poros		A	5,08
Distribuição do tamanho de poros	Micro	%	39,5
	Meso	%	38,0
	Macro	%	22,5

### ***5.1.3. Remoção de íons metálicos com carvão CARBOTRAT AP***

Ferro, zinco, alumínio, manganês, cobre e cromo hexavalente são íons metálicos frequentemente encontrados em efluentes e águas naturais, e por essa razão foram selecionados para avaliação do carvão CARBOTRAT AP. Foram realizados testes experimentais para determinação das isotermas de equilíbrio, cujos resultados são mostrados nas Figuras 8 e 9.

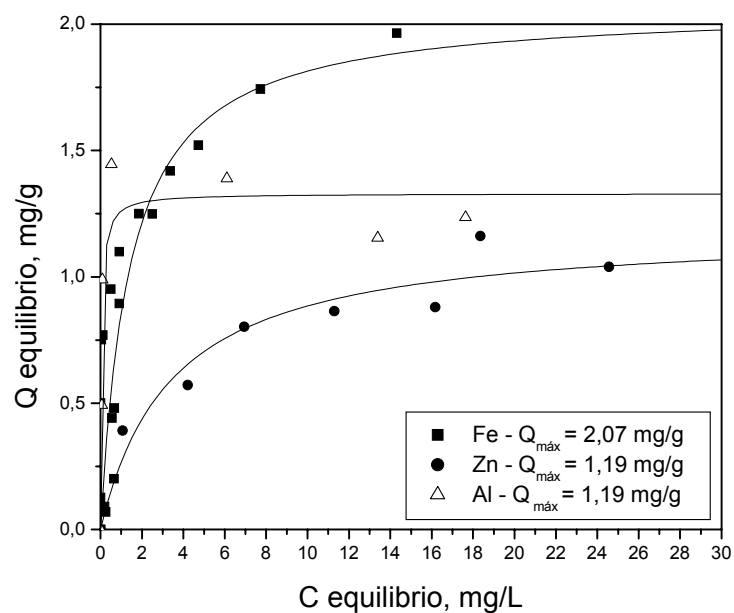


Figura 8 – Equilíbrio da remoção dos metais Fe, Zn e Al com carvão CARBOTRAT AP em batelada.

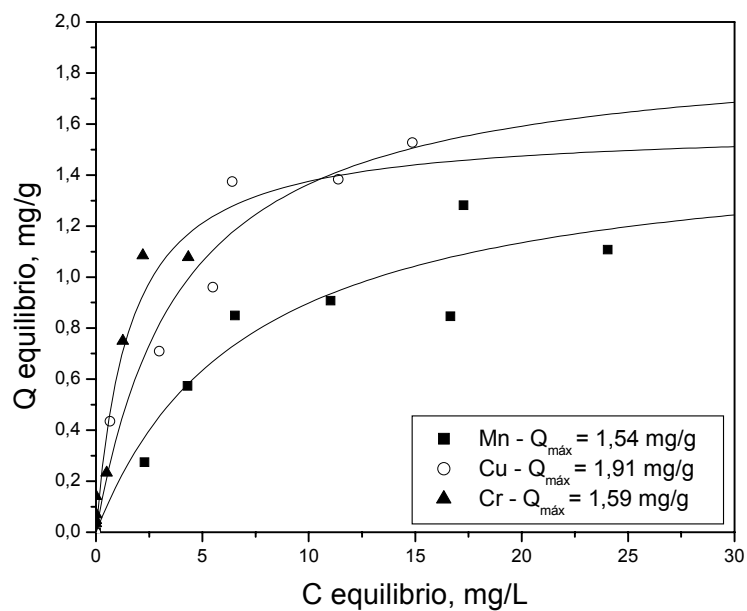


Figura 9 – Equilíbrio de remoção dos metais Mn, Cu e Cr VI com carvão CARBOTRAT AP.

Observa-se que a forma das isotermas de adsorção pode ser modelada pela Equação de Langmuir, com saturação tendendo a formar uma monocamada.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos para o ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico de adsorção de Langmuir.

Tabela 6 – PH e parâmetros de equilíbrio obtidos para o ajuste ao modelo teórico de adsorção de Langmuir em carvão CARBOTRAT AP.

<b>Íon metálico em solução</b>	<b>b, L/g</b>	<b>Q<sub>máximo</sub>, mg/g</b>	<b>pH no equilíbrio</b>
Manganês	0,14	1,54	6,9
Cobre	0,25	1,91	6,0
Alumínio	18,26	1,33	5,0
Zinco	0,29	1,19	6,8
Cromo VI	0,64	1,59	6,0
Ferro	0,71	2,07	5,9

A remoção dos íons metálicos sobre o carvão CARBOTRAT AP pode ser resultado de processos de adsorção/precipitação. Os grupos superficiais ácidos, especialmente os grupos ácidos carboxílicos (2.513 meq.g/g), podem interagir com os íons metálicos em solução (Fourest & Roux, 1992). Segundo Tobin et al. (1984) a adsorção de íons metálicos sobre adsorventes porosos é principalmente determinada pelo número de sítios ativos por unidade de área do adsorvente.

A ordem de capacidade máxima de remoção dos íons metálicos observada foi: Ferro > Cobre > Cromo VI ~ Manganês > Alumínio > Zinco. Esta ordem corresponde aproximadamente à ordem de crescimento do raio iônico das espécies metálicas como mostrado na Tabela 7. Há também que



se considerar que, no pH no qual os experimentos foram realizados, os íons encontram-se hidratados (Lee, 1980).

Tabela 7 – Raio iônico dos íons metálicos

<b>Espécie</b>	<b>Raio Iônico (pm)</b>
$\text{Al}^{3+}$	50
$\text{Cr}^{6+}$	52
$\text{Cr}^{+}$	81
$\text{Fe}^{3+}$	64
$\text{Mn}^{+}$	75
$\text{Mn}^{7+}$	46
$\text{Zn}^{2+}$	74
$\text{Cu}^{2+}$	93

Referência: [www.merckquimica.com.br](http://www.merckquimica.com.br)

Em pH 6.8, o íon metálico zinco encontra-se particionado entre as formas iônicas  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})^{+}$ , sendo que a espécie  $\text{Zn}(\text{OH})^{+}$  deve ter raio iônico maior do que a espécie  $\text{Zn}^{2+}$  (Lower, 1997).

No pH de equilíbrio alcançado no teste de adsorção do  $\text{Al}^{3+}$  (pH = 5,0), este se encontra totalmente solubilizado. Alumínio é praticamente insolúvel na faixa de pH entre 6,5 a 8,5, portanto a remoção do alumínio pelo carvão CARBOTRAT AP deve-se à adsorção sobre a superfície do sólido a qual ocorreu em maior extensão do que o  $\text{Zn}^{2+}$  devido, provavelmente, ao menor raio iônico do alumínio.

Além de serem adsorvidos, os demais íons metálicos ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) poderiam também ter sido precipitados sobre a superfície do sólido, pois a ordem de capacidade de remoção encontrada é a mesma ordem de solubilidade desses íons (Tabela 8) (Ohio, 1977).

Tabela 8 – Concentração dos íons metálicos após a precipitação em água com dureza acima de 200 mg/L (Ohio, 1977).

	<b>PRECIPITAÇÃO</b>			
<b>pH</b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Cr<sup>3+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>
6,5	0,8	17,8	18,5	11,0
7,0	0,4	13,7	17,8	5,8
8,0	0	7,1	9,1	2,4
8,5	0	5,0	1,6	1,7

A remoção de Cr<sup>6+</sup> deve ocorrer através de um mecanismo diferente dos demais íons metálicos estudados, pois em solução aquosa, Cr<sup>6+</sup> encontra-se na forma de ânion. A redução de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>, seguida da precipitação/adsorção sobre a superfície de carvão tem sido postulada para explicar a remoção de Cr<sup>6+</sup> sobre carvões (Aggarwal et al., 1999; Naraya & Krischnaiah, 1989; Jayson, 1993). A remoção de Cr<sup>6+</sup> e Cr<sup>3+</sup> é aumentada na presença de complexos oxigenados com caráter ácido na superfície do carvão (Bautista et., 2003).

Pelos resultados obtidos, verifica-se que o carvão CARBOTRAT AP tem um grande potencial para ser utilizado como meio filtrante (adsorção e filtração), no tratamento de água potável.

Uma vez que o ferro é um contaminante freqüentemente encontrado em águas subterrâneas, e o CARBOTRAT AP apresentou excelentes resultados para a remoção desse íon metálico, explorou-se sua aplicação para o tratamento de águas naturais contaminadas com ferro.

#### ***5.1.4. Remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP***

##### *5.1.4.1. Remoção de ferro total ( $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ ) com carvão CARBOTRAT AP em meio oxigenado e desoxigenado*

Os testes de remoção de ferro em solução aquosa foram realizados sob duas condições diferentes: soluções aquosas equilibradas com ar e sob condições inertes, na qual  $N_2$  (White Martins, 99.99% pureza) era borbulhado na solução aquosa para impedir a oxidação de  $Fe^{2+}$  pelo oxigênio dissolvido na solução.

A quantidade de íons ferro removido da solução aquosa foi calculada pelo balanço de massa segundo a Equação 2. As isotermas obtidas estão apresentadas na Figura 10.

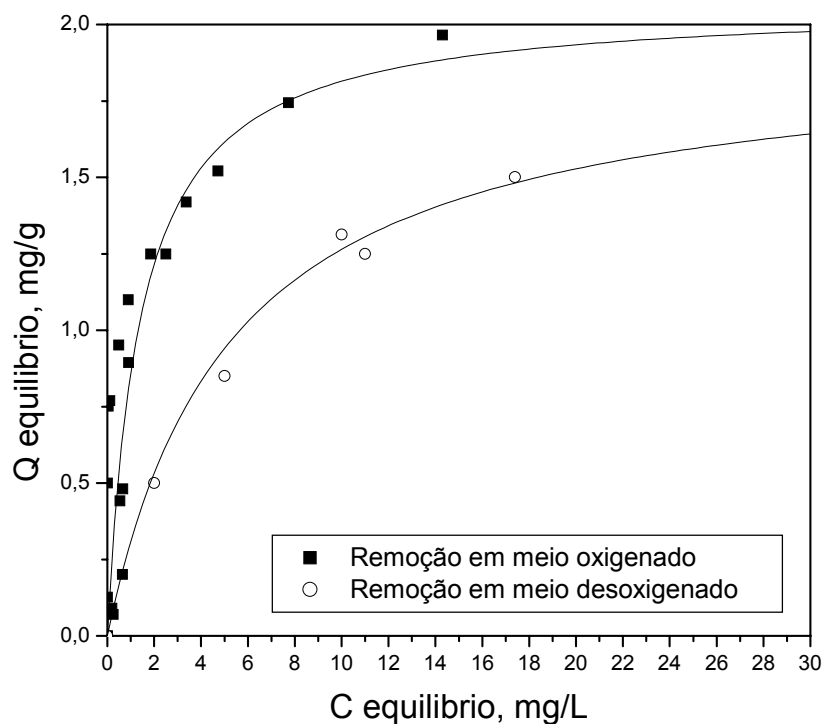


Figura 10 – Equilíbrio de remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP em meio oxigenado e desoxigenado.

A Figura 10 mostra o equilíbrio da remoção de íons ferro sobre o carvão CARBOTRAT AP nos sistemas equilibrados com ar e com nitrogênio. Pode-se observar que a Equação de Langmuir, é adequada para descrever os dados experimentais nos dois sistemas (Tabela 9).

No sistema equilibrado com  $N_2$ , a remoção de ferro pode ser atribuída somente à adsorção de  $Fe^{2+}$  na superfície do sólido devido à ausência de oxigênio no meio. Nenhum  $Fe^{3+}$  foi medido na solução aquosa na ausência de oxigênio dissolvido, como também observado por Rodriguez-Reinoso et al. (2002) para a oxidação de ferro catalisada por carvão ativado.

Tabela 9 - Constantes de equilíbrio de Langmuir para a remoção de íons ferro em solução aquosa.

<b>Remoção com CARBOTRAT AP</b>	<b>B, L/g</b>	<b>Q máximo, mg/g</b>
Meio oxigenado	0,71	2,07
Meio desoxigenado	0,19	1,93

Além da adsorção, a remoção de íons ferro observada no sistema equilibrado com ar, resulta da oxidação e precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  sobre a superfície do carvão CARBOTRAT AP, uma vez que o carvão catalisaria a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , como proposto por Rönnhom *et al* (1999, 2001). O pH, que é próximo da neutralidade, permite a precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  - aqua espécies (Gao et al., 1995).

O carvão coberto com precipitados de ferro também seria capaz de remover íons ferro da solução aquosa, da mesma forma que o IOCS (Benjamin et al., 1996). Isto pode ser observado na Figura 11 onde foi realizado um segundo ciclo de adsorção sobre o carvão saturado.

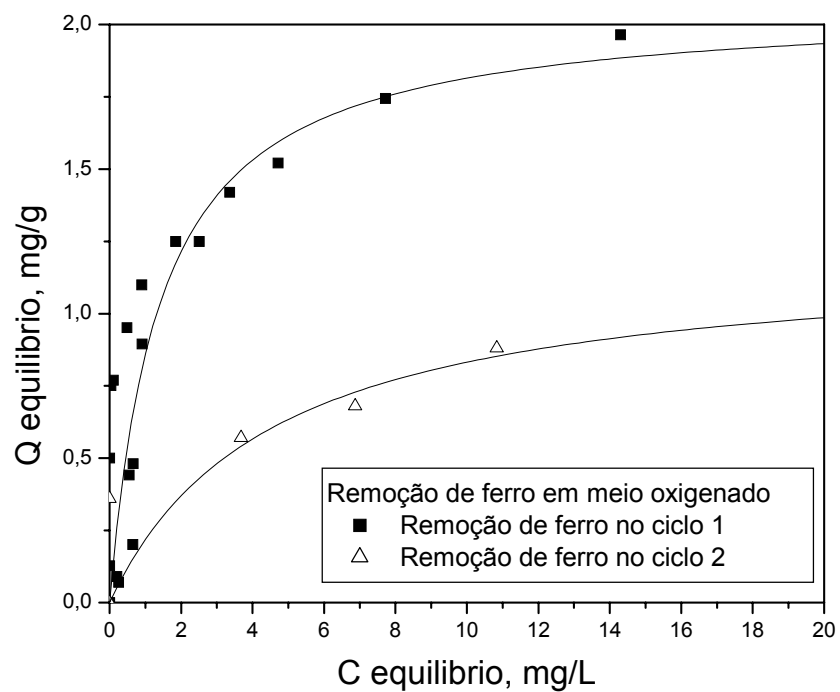
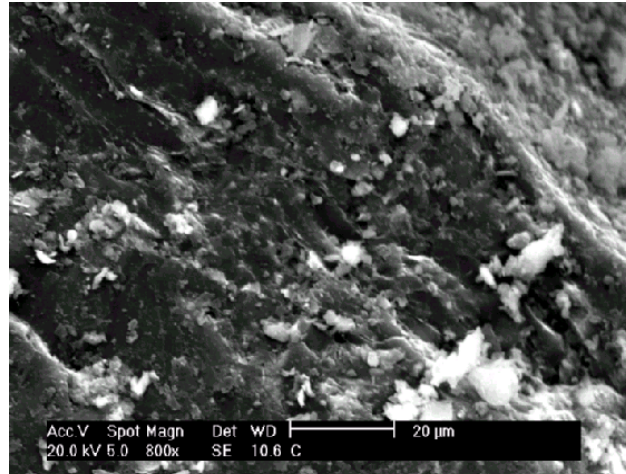
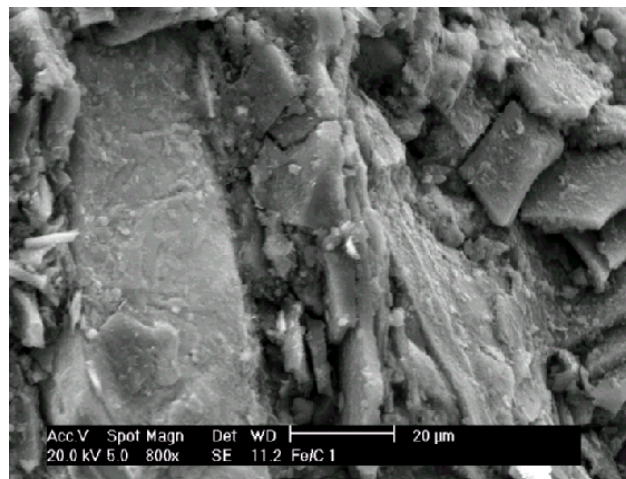


Figura 11 – Segundo ciclo de adsorção de ferro em carvão CARBOTRAT AP saturado.

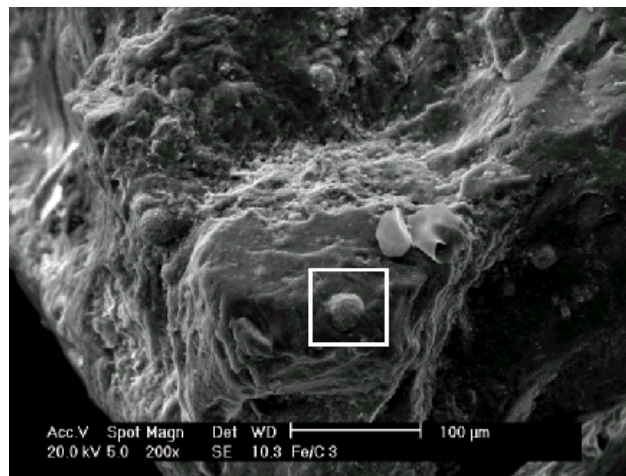
A microscopia de varredura eletrônica do carvão CARBOTRAT AP virgem e saturado é mostrada na Figura 12.



(a)



(b)



(c)

Figura 12 - Microscopia de varredura eletrônica do carvão CARBOTRAT AP antes e após o uso para a remoção de íons ferro em solução aquosa. (a) Virgem; (b) Saturado; (c) Detalhe do carvão saturado.

O carvão CARBOTRAT AP virgem tem uma superfície rugosa. Rachaduras, macroporos e irregularidades podem ser visualizadas na superfície. Por outro lado, o carvão CARBOTRAT AP saturado aparece como uma superfície uniformemente coberta. A concentração de ferro no sólido, medida pela análise EDAX, mostra o enriquecimento em ferro e oxigênio, resultante da precipitação de óxidos de ferro hidratados na superfície do sólido (Tabela 10). A relação Fe:C no CARBOTRAT AP virgem é de 1: 156 enquanto que na amostra saturada é 1:18. Ao mesmo passo, a relação O:C no CARBOTRAT AP virgem é de 1:4,5 e no CARBOTRAT AP saturado é de 1:1,5.

Tabela 10 - Análise das diferentes amostras de carvão CARBOTRAT.

	<b>Carvão CARBOTRAT AP</b>					
<b>Elemento</b>	<b>Virgem</b>		<b>Saturado</b>		<b>Detalhe do carvão saturado</b>	
	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica
C	74.70	82.36	36.80	51.76	33.6	52.27
O	16.56	13.71	25.04	26.44	21.16	24.71
Al	3.20	1.57	13.38	8.38	4.10	2.84
Si	4.17	1.96	18.03	10.84	4.44	2.95
K	0.56	0.19	3.77	1.63	0.51	0.24
Ti	0.33	0.09	0.92	0.32	1.35	0.53
Fe	0.48	0.11	2.06	0.62	15.51	5.19
S	-	--	-	-	19.34	11.27



A Figura 12c mostra em detalhe, uma partícula agregada com maior concentração de ferro do que o resto da partícula. Alta concentração de enxofre também foi medida, indicando a presença de pirita.

#### 5.1.4.2. Remoção de ferro com carvão CARBOTRAT AP, Birm, Controllmaster

A remoção de ferro em solução aquosa equilibrada com ar foi realizada com materiais utilizados comercialmente, para avaliar comparativamente a capacidade do carvão CARBOTRAT AP.

Após o contato de 1,5 g de sólido com 150 mL de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentração inicial 10 mg/L em meio oxigenado, a solução sobrenadante foi analisada e os resultados são mostrados na Figura 13.

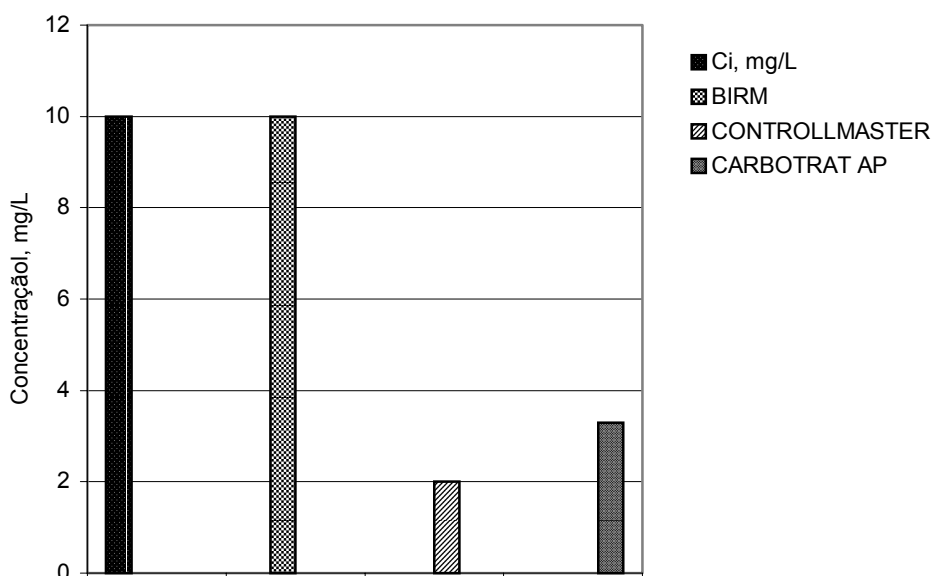


Figura 13 – Comparação da remoção de íons ferro em meio oxigenado com carvão CARBOTRAT AP, Birm, Controllmaster. ( $C_0=10$  ppm,  $V=150$  mL; massa=1,5 g; pH final: 9,5 (Birm), 6,0 (Carbotrat) e 5,5 (Controllmaster).

Observa-se que o BIRM não remove íons ferro da solução aquosa, entretanto, logo após o contato da solução contendo  $\text{Fe}^{2+}$  com o sólido, esta se tornou amarelada devido à oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Porém, não foi medida precipitação ou adsorção sobre o sólido.

Para a concentração inicial de 10 mg/L, a concentração final alcançada no sobrenadante com o uso de Controllmaster (2,0 mg/L) é bastante próxima do valor alcançado com o uso de CARBOTRAT AP (3,3 mg/L). A remoção de íons ferro utilizando Controllmaster tem sido atribuída aos fenômenos de adsorção e precipitação (Controllmaster, 2003) assim como o proposto neste trabalho pelo uso de CARBOTRAT AP.

É importante salientar, do ponto de vista econômico, que Controllmaster é comercializado a cerca de R\$ 6,00/kg (Controllmaster, 2002) enquanto que CARBOTRAT AP é avaliado em cerca de R\$1,00/kg (Carbonífera Criciúma, 2003) e ambos não requerem regeneração após a saturação do leito. Somente retrolavagens periódicas são recomendadas.

#### *5.1.4.3. Cinética de remoção de ferro em batelada com carvão CARBOTRAT AP*

A oxidação não catalítica de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre espontaneamente numa solução contendo oxigênio dissolvido. O tempo necessário para íons ferrosos não complexados sofrerem oxidação ao estado férrico depende de vários fatores, como o pH, a temperatura, a quantidade de oxigênio dissolvido na água e a presença de outros íons solúveis.

Quanto mais baixo o pH e a temperatura, maior o tempo necessário para a completa oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Rönnholm et al., 2001).

Na presença de um catalisador heterogêneo, como o carvão, a reação de oxidação é muito rápida e a etapa limitante da cinética de remoção de ferro se torna a transferência de massa da solução para a partícula sólida. A cinética da remoção de ferro foi estabelecida utilizando o modelo de difusão no filme ao redor das partículas e nos poros da partícula.

O balanço de massa na fase líquida pode ser escrito na forma da Equação 15:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{3vk_f}{RV_L}(C - C_i)_{r=R} \dots\dots\dots(15)$$

onde  $C$  é a concentração de íons ferro na fase líquida,  $C_i$  é a concentração de íons ferro dentro da partícula,  $R$  é o raio da partícula,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa no filme ao redor da partícula,  $v$  é o volume do sólido,  $V_L$  é o volume de solução e  $t$  é o tempo de reação.

O balanço de massa dentro da partícula é descrito pelas equações 16 e 17:

$$(\epsilon_p + f'(C_i))\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef}\left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) \dots\dots\dots(16)$$

$$f'(C_i) = \frac{q_m b}{(1 + bC_i)^2} \dots\dots\dots(17)$$

Onde  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula,  $q_i$  é a concentração de íons ferro na fase sólida e  $D_{ef}$  é o coeficiente de difusão efetivo. A Equação 16 foi resolvida utilizando as condições de contorno dadas pelas Equações 18 à 20:

$$t = 0 - C_i = 0 \dots\dots\dots(18)$$

$$r = 0 - \left( \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \dots\dots\dots(19)$$

$$r = R - \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_f}{D_{ef}} * (C_b - C_i) \dots\dots\dots(20)$$

Um programa computacional foi desenvolvido (Moreira et al., 1999) para resolver as Equações 15 a 20 e prever o decréscimo da concentração total de íons ferro na solução aquosa, com o tempo.

Os parâmetros necessários para simular a cinética de remoção de ferro são os coeficientes de transferência de massa no filme ao redor das partículas ( $k_f$ ) e o coeficiente de difusão efetivo dentro das partículas ( $D_{ef}$ ).

A cinética da remoção de íons ferro foi realizada pelo contato de 2 g de CARBOTRAT AP com 200 mL de uma solução aquosa contendo 5 mg/L de  $Fe^{2+}$ . Amostras da solução foram coletadas a cada 30 minutos, e a concentração total de íons ferro remanescente na solução foi analisada.

Os dados experimentais da cinética de remoção de íons ferro sobre o carvão CARBOTRAT AP e a curva calculada a partir da solução das Equações descritas acima são mostrados na Figura 14.

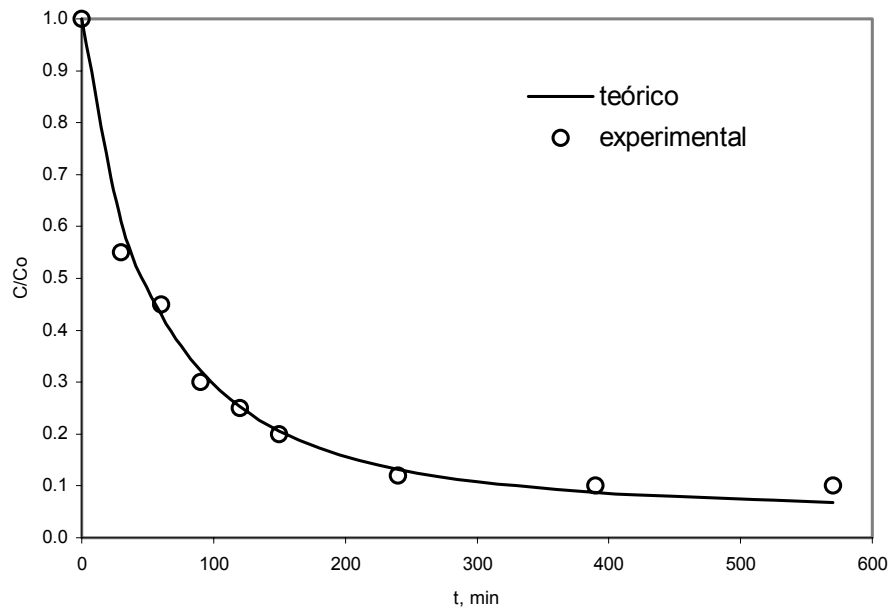


Figura 14 - Cinética de remoção de ferro em carvão CARBOTRAT AP.

Os dados experimentais foram ajustados obtendo os coeficientes  $k_f = 4,0 \times 10^{-4}$  cm/min e  $D_{ef} = 6,0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/min. O coeficiente de difusão efetivo,  $D_{ef}$ , é da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados na literatura para a remoção de íons metálicos em solução aquosa utilizando carvões adsorventes (McKay et al., 1990).

#### 5.1.4.4. Remoção de ferro em leito fixo com carvão CARBOTRAT AP

Conforme dados fornecidos pelo SAMAE do município de Campos Novos (Barros, 2002) sobre a contaminação de ferro em um poço artesiano de Monte Carlo, meio oeste de Santa Catarina, foi realizado um teste para simular a remoção deste contaminante por adsorção/filtração em um leito

fixo de carvão CARBOTRAT AP. O objetivo do teste era determinar a capacidade do carvão para a remoção de ferro em água natural, numa coluna de leito fixo.

A taxa de filtração utilizada foi de  $2,20 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , a massa de carvão foi 0,6 kg, o tempo de residência no leito foi de 6 minutos e a concentração inicial de ferro na solução aquosa era de 5 mg/L. A Figura 15 apresenta a variação da concentração de ferro na água tratada pelo carvão CARBOTRAT AP.

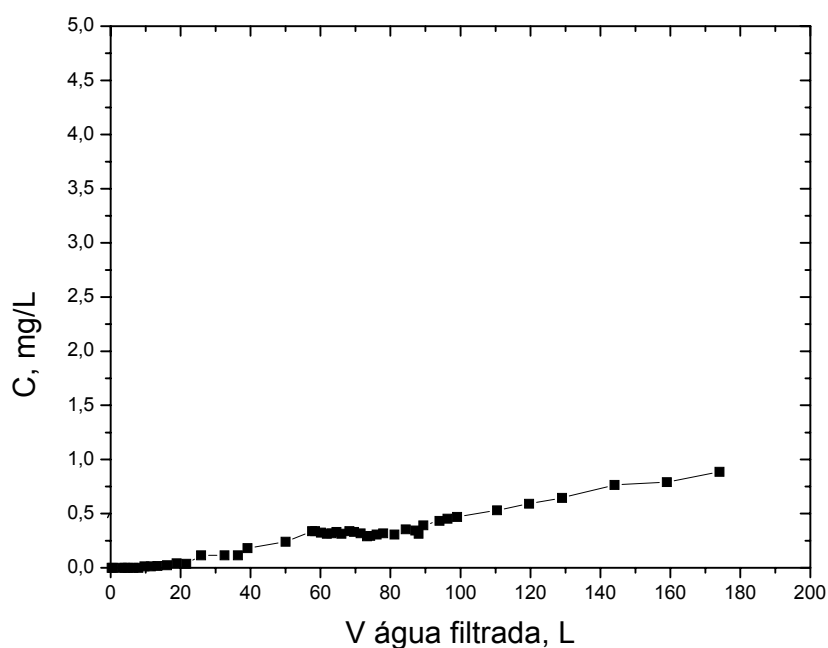


Figura 15 - Concentração de total de ferro na água à saída do leito de carvão CARBOTRAT AP.

Observa-se que, sob as condições experimentais apresentadas acima, aproximadamente 55 L de água podem ser tratados com 0,6 kg de carvão, o que dá uma capacidade de remoção do carvão em leito fixo de 0,46 g de ferro por kg de carvão.

## **5.2. TESTES EM ESCALA PILOTO SEM AERAÇÃO**

Na localidade de Boa Esperança, município de Campos Novos (SC), um poço artesiano foi aberto e instalado para distribuição de água potável. A análise da água indicou a presença de ferro e manganês em teores variando de 4,0 - 6,5 mg/L e 1,0 - 1,5 mg/L, respectivamente (Serpa, 2002).

Foi proposta a realização de um teste em escala piloto utilizando o carvão CARBOTRAT AP, a fim de avaliar sua aplicação para o tratamento desta água. Para tal finalidade, foram realizados três testes sendo que cada um contava com as seguintes etapas:

- Remoção do ferro presente na água do poço – Adsorção/Filtração.
- Regeneração do leito fixo de carvão CARBOTRAT AP.

No teste em escala piloto sem aeração, a água do poço era bombeada a uma vazão de 150 L/h e percolada diretamente no leito de carvão CARBOTRAT AP. Após a sua utilização, o carvão foi regenerado por retrolavagem com água tratada.

Uma amostra da água do poço recém coletada, 16/08/01, foi analisada na ETA de Campos Novos. No dia 18/08/01 uma amostra da água do poço foi coletada novamente e mantida sob repouso de 12 horas. A Tabela 11 apresenta o resultado da análise das duas amostras, ressaltando o efeito da oxidação ao ar na análise de cor e turbidez.

Tabela 11 - Análises de rotina da ETA de Campos Novos/SC na água do poço de Boa Esperança.

AMOSTRA	pH	Turbidez, FTU	Cor, PtCo	Fe, mg/L	Mn, mg/L
16/08/01 – análise logo após a coleta	7,26	4,0	17,0	3,00	1,0
18/08/01 – análise após repouso de 12 horas	7,05	24,0	131,0	3,08	0,99

Logo após a coleta, a água apresenta-se aparentemente límpida, uma vez que a oxidação do ferro ainda não tinha acontecido. Após algumas horas de repouso, em contato com o oxigênio do ar, ocorre a oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ , tornando-a amarelada e turva, devido a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Isto pode ser observado claramente pelos valores de cor e turbidez da água analisada nas duas amostras (recém coletada e após repouso de 12 horas). O aspecto da água ferruginosa após o contato com o ar pode ser observado na Figura 16.

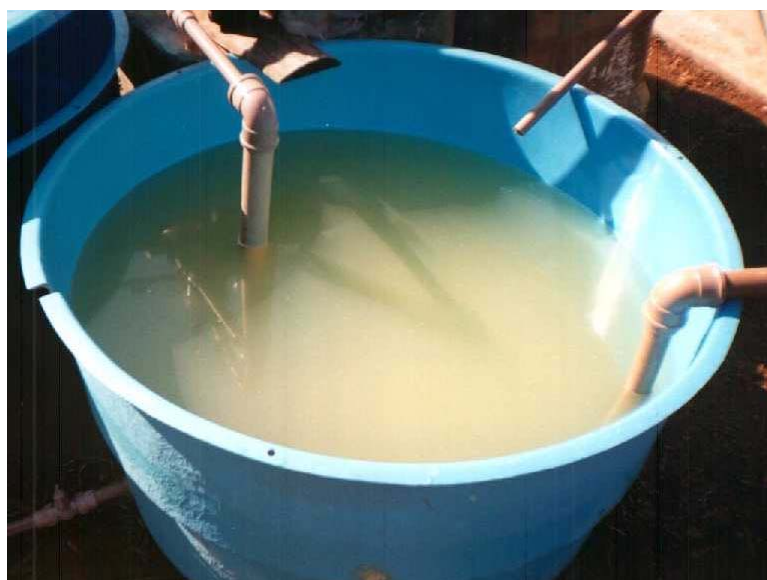


Figura 16 - Água do poço contaminada com ferro após contato com oxigênio.



### ***5.2.1 Remoção do ferro presente na água do poço – Primeiro Ciclo de adsorção/filtração***

Os resultados do primeiro ciclo de adsorção/filtração em carvão CARBOTRAT AP são mostrados na Figura 17.

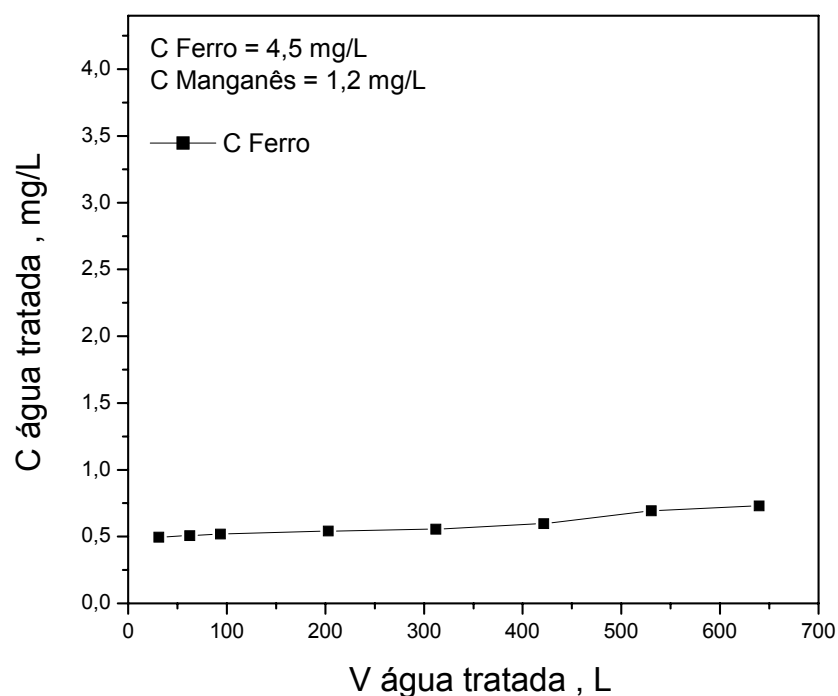


Figura 17 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no primeiro teste de adsorção.

Durante as 3 horas de duração do teste, a água eluída do leito de CARBOTRAT AP apresentou-se clara e límpida. A porcentagem média de remoção de ferro alcançada foi de 88,0 %.

Para a regeneração do carvão foi realizada somente a retrolavagem do leito. A retrolavagem deveria ser realizada com água tratada, ou seja, com baixo conteúdo de ferro e manganês. As duas únicas fontes de água com baixo conteúdo de ferro e manganês, no local eram a água previamente tratada com o carvão e a água de um poço vizinho situado a aproximadamente 500 m do local do teste, o que impossibilitou retrolavagens adequadas.

A retrolavagem do carvão após o primeiro teste de adsorção foi realizada com três vazões diferentes e com águas de lavagem de qualidades diferentes (água tratada com o carvão, cuja concentração de ferro era de 0,636 mg/L, e a água do poço vizinho cuja concentração de ferro de 0,1 mg/L). As dificuldades inerentes à captação da água do poço vizinho, Figura 18, tornaram o teste de lavagem incompleto, uma vez que a água era trazida em uma única bombona de 50 litros. O resultado das lavagens está apresentado na Tabela 12.



Figura 18 – Captação de água para a retrolavagem do carvão.

Tabela 12 - Resultados referentes à primeira retrolavagem do carvão.

Lavagem	[Fe] entrada , mg/L	[Fe] saída, mg/L	V <sub>água usado</sub> , L	Vazão, L / s
1º	0,636	1,272	250	0,1
2º	0,066	0,672	10	0,08
3º	0,018	0,06	74,25	0,03

Após a retrolavagem do carvão pôde-se concluir que:

- O ferro é removido do filtro após a lavagem;
- A vazão da água de lavagem deve ser alta o suficiente para expandir o leito de carvão e remover o ferro precipitado e adsorvido;
- O carvão estava com muitos finos, uma amostra com tamanho de partículas mais homogênea deve ser fornecida (este problema limitou a vazão máxima de trabalho);
- A qualidade da água de lavagem deve ser a melhor possível.

#### ***5.2.2 Remoção do ferro presente na água do poço – Segundo ciclo de adsorção/filtração***

Após a regeneração do carvão (utilizado para o primeiro ciclo de adsorção/filtração), um segundo teste foi realizado. O resultado obtido está apresentado no Figura 19. O teor de ferro e manganês da água do poço neste segundo ciclo é maior do que no primeiro, 6,1 mg/l de ferro e 1,2 mg/l de manganês.

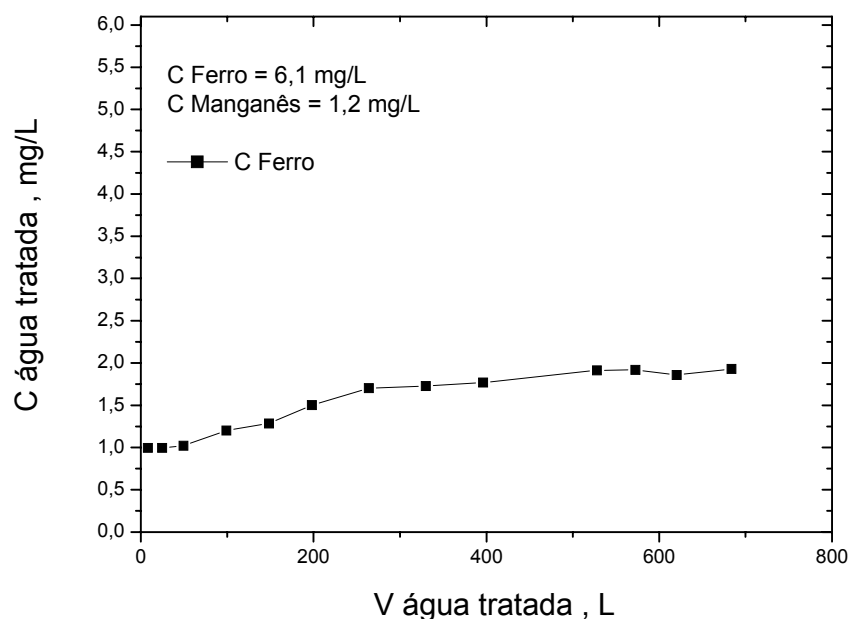


Figura 19 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no segundo teste de adsorção/filtração.

A porcentagem média de remoção de ferro alcançada no segundo ciclo de adsorção/filtração foi de 75,0 %. Observa-se que a qualidade da água tratada no segundo teste é pior do que a do primeiro teste. Este resultado pode ser atribuído a dois fatores:

- O teor de ferro na água bruta do segundo teste é 6,1 mg/l enquanto que no primeiro teste, o teor era de 4,5 mg/l;
- A lavagem ineficiente do carvão, após o primeiro teste de adsorção, devido à baixa vazão de lavagem, limitada pelo arraste de finos do carvão; e a dificuldade para utilizar água de melhor qualidade na regeneração.

A retrolavagem do carvão após o segundo teste de adsorção foi realizada com vazões que variaram de 0,1 a 0,03 L/s. A água de lavagem, proveniente do poço vizinho, estava em ótima qualidade sendo 0,01mg/L de

ferro e 0,01 mg/L de manganês. Os resultados da segunda lavagem do carvão estão apresentados no Figura 20.

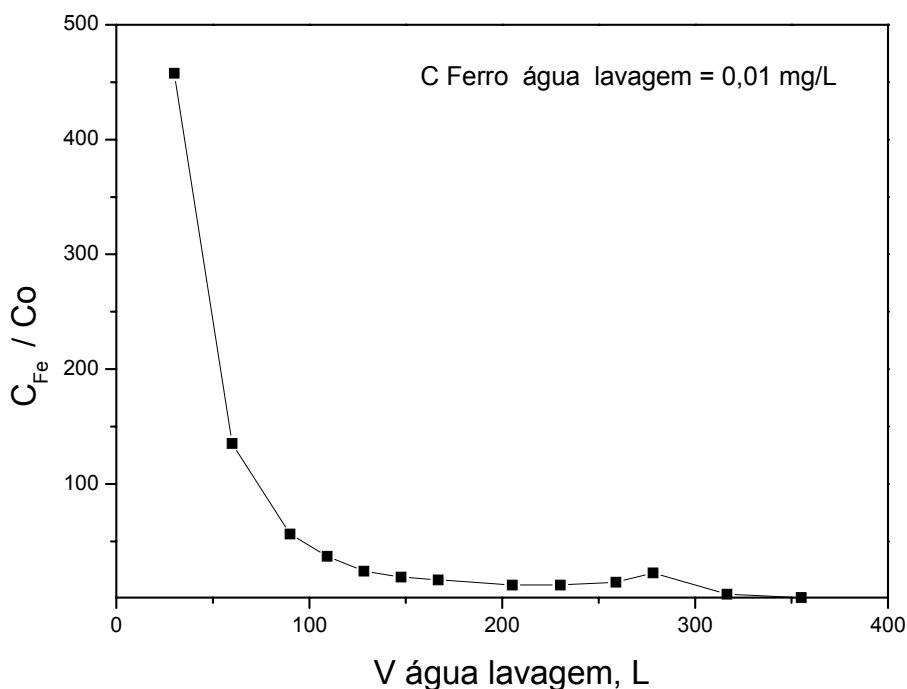


Figura 20 - Variação da concentração de ferro na saída do leito de carvão durante a retrolavagem.

Aparentemente a retrolavagem foi completa, ou seja passados aproximadamente 350 L de água limpa pelo carvão, não houve posterior liberação de ferro. A capacidade de remoção no terceiro teste de adsorção pode ser superior ao segundo. Entretanto, esta observação deve ser analisada com base nos resultados do terceiro teste de adsorção mostrado a seguir.

### 5.2.3 Remoção do ferro presente na água do poço – Terceiro ciclo de adsorção/filtração

Após a segunda retrolavagem do carvão, um terceiro teste de adsorção/filtração foi realizado. O resultado obtido está apresentado na Figura 21.

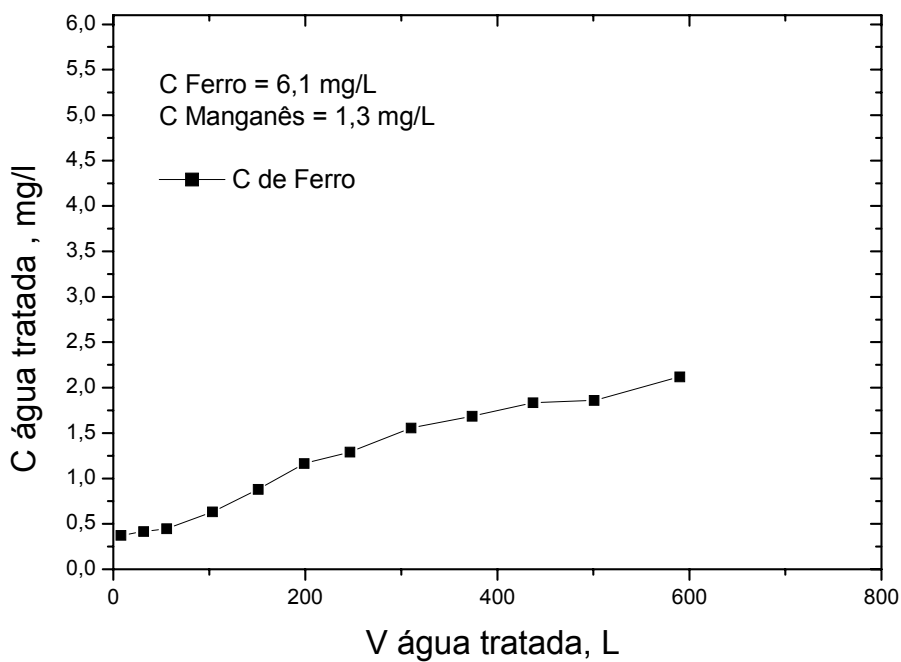


Figura 21 - Concentração de ferro na saída do filtro de carvão em função da quantidade de água tratada no terceiro teste de adsorção.

A porcentagem média de remoção de ferro alcançada no terceiro ciclo de adsorção/filtração foi de 80,0 %.

Na terceira retrolavagem, os mesmos procedimentos que da segunda foram adotados. Entretanto, no final da retrolavagem, quando a concentração de ferro na saída do filtro era zero, a vazão foi aumentada muitas vezes e observou-se a eluição de água com alto teor de ferro (até 1,4 mg/l) indicando que as retrolavagens não foram realizadas completamente em nenhum dos testes.

Para efetuar boa lavagem no filtro, além da boa qualidade da água, é necessário utilizar vazões mais altas, o que foi limitado no teste, devido ao arraste das pequenas partículas de carvão. Para a Unidade Piloto utilizada, recomenda-se que o carvão CARBOTRAT AP tenha tamanho de partículas uniformes e maiores do que 0,25 mm, uma vez que na vazão de 0,3 L/s, que corresponde a uma velocidade superficial de 0,0033 m/s, houve arraste.

A partir dos resultados do teste piloto sem aeração pode-se concluir que o carvão CARBOTRAT AP pode ser aplicado com boa eficiência na remoção de íons ferro presente em águas subterrâneas.

Entretanto, como a concentração de íons ferro na água do poço artesiano da Vila de Boa Esperança é elevada, a quantidade de oxigênio dissolvido na água deveria ser também elevada para que ocorresse, em maior grau, a oxidação do ferro com posterior precipitação num leito de carvão ou areia. Deste modo o tempo de utilização do filtro de carvão seria maior. Sem a pré-aeração, o filtro de carvão seria lavado e regenerado com muita frequência.

### 5.3. TESTE EM ESCALA PILOTO COM AERAÇÃO – QUARTO CICLO DE ADSORÇÃO/FILTRAÇÃO

Na segunda etapa do teste em escala piloto, a mesma vazão de água subterrânea (150 L/h) foi aerada, em um aerador tipo cascata, filtrada por um filtro de areia, 45 kg, e filtrada pelo filtro de carvão CARBOTRAT AP, 25 kg. As determinações das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  antes e após o aerador, mostraram que cerca de 14 % do ferro foi oxidado.

Após aeração, a filtração no leito de areia é utilizada para a remoção do ferro oxidado. Em seguida, o leito de carvão CARBOTRAT AP é utilizado para a remoção do ferro remanescente na fase líquida ( $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ). A Figura 22 ilustra os valores de concentração total de ferro na saída do filtro de carvão, lidos no decorrer de 4 horas de tratamento. A Tabela 13 mostra resumidamente os resultados obtidos.

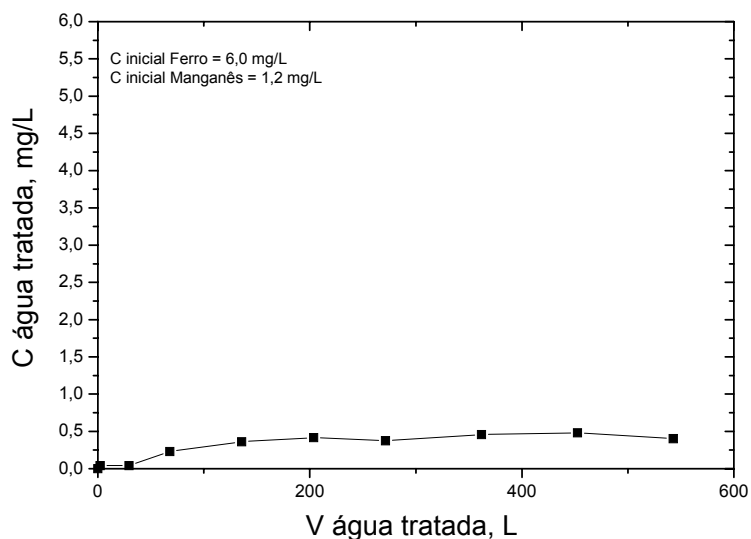


Figura 22 - Concentração de ferro na saída do leito de carvão no quarto ciclo de adsorção/filtração - aeração, filtro de areia e filtro de carvão.



Tabela 13 - Análise da água bruta e água tratada do poço de Boa Esperança  
- Teste piloto com aeração.

AMOSTRA	ANÁLISE			
	Cor, Pt Co	Turvação, FTU	Fe <sup>total</sup> , mg/L	% Remoção Fe <sup>total</sup>
Água bruta	80	10	6,0	-
Água tratada	10	1	< 0,3	95

#### 5.4. TESTE EM LARGA ESCALA

No município de Ermo, situado no Sul do Estado de Santa Catarina, a água bruta, contém de 9,0 a 10,0 mg/L de ferro total, Tabela 14. Esta água, captada do poço artesiano a uma vazão de 10 m<sup>3</sup>/h, é tratada para o abastecimento da cidade.

Tabela 14 – Análises na água bruta do Ermo.

<i>Análises</i>	<i>Data da amostragem</i>	
	<i>03/01/02</i>	<i>06/03/02</i>
Ferro Total	9,25	9,57
Manganês	0,23	0,50
PH	6,51	6,48

Até Julho de 2002, o tratamento realizado consistia na captação da água subterrânea, pré-oxidação, através da adição de hipoclorito de sódio, filtração descendente em areia, pós-cloração e fluoração.

Porém, a qualidade da água tratada por este método não obedecia aos limites máximos estabelecidos pela Portaria 1.469 do Ministério da Saúde - FUNASA o que pode ser verificado na Tabela 15.

Tabela 15 - Análises na água tratada do Ermo antes da adição dos filtros de carvão.

<i>Análises</i>	<i>Data da amostragem</i>	
	<i>03/01/02</i>	<i>06/03/02</i>
Ferro Total	1,60	1,44
Manganês	0,31	0,17
PH	7,02	7,25

Foi proposto, então, a companhia de saneamento básico do município, a adição de dois filtros de carvão CARBOTRAT AP após o filtro de areia em operação no local. O projeto dos filtros foi realizado conforme recomendado por Othman et al. (2001).

Foram construídos dois filtros em aço inoxidável com as seguintes dimensões: diâmetro 950 cm e altura 1.250 cm. Os filtro foram construídos com sistema adequado para realização de retrolavagens com expansão do leito de 40%. No projeto, foi também considerada a variabilidade da concentração de ferro na água a ser filtrada pelo carvão CARBOTRAT AP, uma vez que análises periódicas desta água mostraram que a concentração de ferro poderia variar no intervalo de 0,5 a 2,0 mg/L, devido às oscilações durante o tratamento da água.

Após a instalação dos filtros, a qualidade da água tratada foi monitorada durante 30 dias, os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Água tratada do ERMO após a adição dos filtros de carvão CARBOTRAT AP.

ANÁLISES	DATA DA AMOSTRAGEM			
	10/07/02	17/07/02	24/07/02	01/08/02
Ferro total	0,13	0,08	0,05	0,07
Ferro <sup>+2</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00
Manganês	0,09	0,13	0,21	0,27
Dureza Total	123,00	126,63	119,62	124,12
Cálcio	22,05	20,06	23,27	23,27
Magnésio	16,50	18,59	14,94	16,03
Cor	1,00	0,90	0,80	0,83
PH	7,50	7,56	7,80	7,56
Cloro residual	0,06	0,09	0,08	0,20

Observa-se na Tabela 16 uma satisfatória remoção de íons ferro e completa oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ .

A unidade de filtração encontra-se em operação atualmente, sendo realizadas somente retrolavagens periódicas e monitorada a qualidade da água pela Companhia de Saneamento. O resultado obtido em larga escala concorda com o mecanismo proposto para a remoção de íons ferro, sendo que  $\text{Fe}^{2+}$  é removido da água através da oxidação catalisada pela superfície do carvão seguida de precipitação e retenção por entre as partículas do sólido. As retrolavagens periódicas removem os precipitados de ferro formados restaurando a capacidade de remoção de ferro do carvão.

## 6. CONCLUSÃO

Foram testados vários carvões minerais do sul do Estado de Santa Catarina, visando a sua aplicação no tratamento de águas naturais.

Diferentes processos de oxidação e mudanças na química superficial dos carvões foram avaliados para a remoção de íons metálicos em solução aquosa. Dentre os carvões preparados, selecionou-se a amostra de carvão CARBOTRAT AP, a qual apresentou resultados satisfatórios quanto à lixiviação em águas, pH em águas e remoção de contaminantes em águas.

Os testes de remoção dos íons metálicos  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  mostraram que a capacidade de remoção dos íons metálicos é dependente da presença de grupos superficiais ácidos, do pH e da hidratação das espécies em solução aquosa. O equilíbrio da remoção dos íons metálicos foi ajustado ao modelo teórico de Langmuir. Os valores da capacidade de adsorção da monocamada indicaram que o carvão CARBOTRAT AP tem um grande potencial para ser utilizado como meio filtrante (adsorção e filtração) no tratamento de água potável contaminada com esses metais, apresentando alta capacidade para remoção de íons ferro.

A remoção de íons ferro resulta da adsorção de oxigênio seguida pela oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , catalisada pela superfície do carvão. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  precipitam-se sobre o sólido, formando uma cobertura sobre o carvão adsorvente que também é capaz de adsorver ferro solúvel. A cinética de remoção de íons ferro foi modelada utilizando-se o modelo de difusão no filme e poros. Os coeficientes de transferência de massa obtidos ( $k_f = 4,0 \times 10^{-4}$  cm/min e  $D_{ef} = 6,0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/min) são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados na literatura para a remoção de íons metálicos em solução aquosa, utilizando-se carvões adsorventes. Após o estudo da remoção de íons ferro em batelada, realizou-se a filtração em um leito fixo

de carvão CARBOTRAT AP. Na taxa de  $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  e um tempo de residência de 6 minutos, obteve-se uma capacidade de remoção do CARBOTRAT AP de 0,46 g de ferro por kg de carvão.

A partir dos testes em escala piloto, pode-se concluir que o carvão CARBOTRAT AP pode ser aplicado com boa eficiência na remoção de ferro em águas subterrâneas. Observou-se também que a retrolavagem é suficiente para restaurar a capacidade de remoção do carvão desde que a vazão da água de lavagem seja alta o suficiente para expandir o leito de carvão e remover o ferro precipitado e adsorvido.

Os resultados obtidos em larga escala concordam com o mecanismo de remoção de ferro proposto em escala de bancada e escala piloto. O  $\text{Fe}^{2+}$  é removido da água através da oxidação catalisada pela superfície do carvão e precipitado por entre as partículas do sólido. As retrolavagens periódicas removem as partículas de hidróxido de ferro formadas, restaurando a capacidade de remoção de íons ferro do carvão CARBOTRAT AP.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

(<http://www.apswater.com>), acessada em 18/08/2002

Aggarwal, D., Goyal, M., Bansal, R.C., Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, Carbon, 37: (1999).

AWWA, Standard Methods for water and wastewater, 1996.

Barros, A. R. B., Informação Pessoal, 2002.

Barros, A. R. B., Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes, Dissertação de Mestrado, UFSC (2001)

Batalha, B.H.L. e Parlatore, A. C., Controle de qualidade da água para consumo humano, São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, p.198 (1977).

Benefield, L.D., Judkins, Jr, W., Weand, B.L., Process chemistry for water and wastewater treatment. Engiewood Cliffs: Prentice Hall, p. 35-54 (1982).

Bose, P., Aparna Bose, M., Kumar, S., Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanides, Advances in Environmental Research, 7: 179-195 (2002).

Boyd, C., Watten, B., Aeration systems in aquaculture, Ver. Aquat. Science, 1(3): 425-472 (1989).

Brasil, Portaria Numero 1469 de 29 de Dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá

outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, n.1-E, s.-1, p.19 e n.7-E, s.1, p.26 (2001).

Carbonífera Criciúma S.A., Informação Pessoal Vivian Stumpf Madeira, 2003.

Carbonífera Criciúma S.A., Patente pendente (2003).

Clack Corpotation, <http://www.clackcorporation.com>, acessada em 20/09/2002.

Controllmaster, [www.controllmaster.com.br](http://www.controllmaster.com.br), acessado em 11/11/2002.

Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry – A Comprehensive Text, John Wiley & Sons, New York (1980).

Di Bernardo, L. Coagulação e Floculação. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, SP, p. 192

Edwards, M.A., Benjamin, M.M., Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes, J. Water Pollution Control Fed., 61: 1532-1533 (1989).

Gao, Y., Sengupta, A.K., Simpson, D., A new hybrid inorganic sorbent for heavy metals removal, Water Research, 29: 2195-2205 (1995).

Jayson, G.G., Sangster, J.A., Thompson, G., Wilkinson, M.C., Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution carbon, Carbon, 31: 487 (1993).

Knoche, W.R. et al., Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide, J.Am. Water Works Association, Denver, 83(6): 80-87 (1991).

Lee, J.D., Química Inorgânica. Editora Edgard Blücher, São Paulo, pp. 295-387 (1980).

Lessard, C., Ellis, D., Strodes, J., Bouchard, C., Physicochemical treatment of groundwater containing high iron and manganese levels, Canadian Journal of Civil Engineering, 27(4):632-641 (2000).

Liptak, B.G., Environmental Engineering Handbook, Water Pollution. Radnor Cailton Book Company, p. 87-92 (1974).

Marsh, H., Introduction to Carbon Science, New York, Butterworths. 1994

Mckay, G., Al-Duri, B., Comparison of theory and application of several mathematic models to predict kinetics of single component batch systems, Trans. Ichem E., 68 (Part B): 225-233 (1990)

Moreira, R. F. P. M.; Kuhnén, N. C.; Luckman, L. Utilization of activated clay as adsorbent to color removal In. II CONGRESSO DE ENGENHARIA DE PROCESSOS DO MERCOSUL, Florianópolis, p. 501 (1999).

Mul, G., Neeft, J.P.A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., The formation of carbon surface oxygen complexes oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides, Carbon, 36(9): 1269-1276 (1998).

N.B. Ayibotele. 1992. The world water: assessing the resource.

Narayanan, N., Krischnaiah, A., Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution carbon, Indian J. Envir. Protection, pp.9-30 (1989).

Ohio, C., Controlling Pollution from the manufacturing and coating of metal products, Water Research, 3: 37 (1977).

Othman, M.Z., Roddick, F.A., Snow, R., Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns: Evaluation of low-rank coal adsorbents, Water Research, 35(12): 2943-2949 (2001).

Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A. and Moreno-Castilla, C., Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, Carbon, 41( 2): 323-330 (2003).

Rodriguez-Reinoso, F., Ahumada, E., Lizama, H., Orellana, F., Suárez, C., Huidobro, A., Sepúlveda-Escribano, A., Catalytic oxidation of



Fé(II) by activated carbon in the presence of oxygen. Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity, Carbon, (2002). In press.

Rönnholm, M.R., Wärna, J., Valrakari, D., Salmi, T., Laine, E., Kinetics and mass transfer effects in the oxidation of ferrous sulfate over doped active carbon, Catalysis Today, 66: 447-452 (2001).

Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, 1st Edition, New York, John Wiley & Sons, 1984.

Serpa, Alcides, Diretor do Samae de Campos Novos. Informação Pessoal, 2002.

Sharma, S.K., Kappelhof, J., Groenendijk, M., Schippers, J.C., Comparison of physicochemical iron removal mechanisms in filters, J. Water SRT – Aqua, 50; 187-198 (2001).

Sharma, S.K., Mendis, B.S., Greetham, M.R., Schippers, J.C., Modelling adsorptive iron removal in filters, Water Supply, 18: 604-608 (2000).

Shim, J-W., Park, S.J., Ryu, S.K., Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, Carbon, 39: 1635-1642 (2001).

Streat, M., Rangel-Mendez, J.R., Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH, Water Research, 36: 1244-1252 (2002).

Teng, H., Lin, H.C., Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO<sub>2</sub> activation, AIChE J., 44(5): 1170-1177 (1998).